Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Filmes de óxidos mistos de estanho e irídio: caracterização e
estudo da atividade para a eletrooxidação de etanol”**

Demetrius Profeti

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Filmes de óxidos mistos de estanho e irídio: caracterização e
estudo da atividade para a eletrooxidação de etanol”**

Demetrius Profeti

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Olivi

RIBEIRÃO PRETO -SP

2004

Este trabalho é dedicado...

*a Luciene pelo amor, apoio, dedicação,
carinho....*

Enfim, por todos os momentos

*ao Giuliano por presentear-me com
seu doce sorriso todos os dias*

*aos meus pais, Eduardo e Shirley, e ao meus
irmãos, Hercules e Cesar, pelo apoio e torcida .*

Agradecimentos

.... ao Prof. Dr. Paulo Olivi pela orientação e contribuição na minha formação enquanto pesquisador e, também, pela amizade;

...aos Professores Jean Michel Léger e Claude Lamy pela acolhida no “Laboratoire de Chimie I” da Universidade de Poitiers;

... aos amigos e Professores do “Laboratoire de Chimie I”, Boniface, Christophe, Françoise e Karine pela grande ajuda, discussões e sugestões que muito contribuíram para este trabalho;

... à Professora Adalgisa pelo auxílio em vários momentos deste trabalho ;

.... aos amigos do laboratório, Luiza, Roberta, Josimar, Fernando Teruel, Fernando Carmona, Marlene, Dane, Helder, Alexandre, André e Regina pela amizade, companheirismo, discussões e ajuda em todos os momentos;

.... aos amigos do laboratório "vizinho", Fernando Grine, Adriano, Jorge, Valdir e Leandro pelas longas conversas e momentos de reflexão;

... aos funcionários do Departamento de Química e da Secretaria de Pós-Graduação;

... ao meu sogro e sogra, Antônio e Zeni, e à tia Cida pelo apoio;

... a Luciene pelas coisas que não temos palavras para agradecer;

... ao Giuliano pelas agradáveis interrupções do meu trabalho;

... aos meus pais que me apoiaram e me incentivaram não apenas para a realização deste trabalho, mas também durante toda a minha formação;

... à CAPES pela bolsa concedida para o estágio no exterior;

... à FAPESP pela bolsa concedida e apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Índice de Figuras	<i>i</i>
Índice de Tabelas	<i>x</i>
Lista de Símbolos e Abreviaturas	<i>xii</i>
Resumo	<i>xiii</i>
Abstract	<i>xiv</i>

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Aspectos Gerais.....	1
1.2 - A importância em se estudar o SnO ₂	4
1.2.1- Métodos de preparação de eletrodos recobertos por óxidos metálicos.....	6
1.2.2 - Morfologia, Estrutura e Composição Química.....	9
1.2.3 Caracterização eletroquímica.....	11
1.2.4 Determinação da área eletroquimicamente ativa.....	13
1.3. Estudo do mecanismo de oxidação de etanol.....	15

CAPÍTULO II

2. Objetivo.....	19
------------------	----

CAPÍTULO III

3. Parte Experimental.....	20
3.1 – Preparação e padronização das soluções precursoras.....	20
3.1.1 – Síntese do Precursor de Sn (Citrato de Estanho).....	20
3.1.2 – Preparação da resina precursora de estanho.....	20

3.1.3 – Gravimetria da resina precursora de estanho.....	21
3.1.4 – Dopagem da resina de estanho com antimônio.....	21
3.1.5 Preparação da solução de cloreto de irídio.....	21
3.1.6 Gravimetria da solução precursora de irídio.....	22
3.2 - Preparação dos eletrodos $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$	22
3.2.1 – Confeção final do eletrodo.....	23
3.3 - Equipamentos utilizados na caracterização física e química dos eletrodos.....	24
3.4 - Equipamentos eletroquímicos.....	24
3.4.1 - Condições utilizadas nos experimentos de eletrólise com célula convencional.....	25
3.4.2 - Condições utilizadas nos experimentos de eletrólise com célula do tipo Filtro-prensa.....	26
3.4.3 - Análise dos produtos de eletrólise.....	27
3.5 - Experimentos utilizando técnica de Infra-Vermelho por Refletância com Transformada de Fourier <i>in situ</i> (FTIR <i>in situ</i>).....	29

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussão.....	31
4.1 - Caracterização <i>ex situ</i>	31
4.1.1 - Análise da morfologia e composição dos eletrodos contendo SnO_2 e IrO_2	31
4.1.2 - Análise estrutural dos eletrodos contendo SnO_2 e IrO_2	37
4.2 - Caracterização <i>in situ</i>	39
4.2.1 - Caracterização por Voltametria Cíclica.....	39
4.2.2 - Área eletroquimicamente ativa.....	42
4.2.3 - Estudo da influência da adição de Ir aos eletrodos de SnO_2 para a Reação de Desprendimento de Oxigênio.....	45
4.2.4 – Estudo da estabilidade eletroquímica dos eletrodos de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$	52
4.3 - Estudo da atividade eletrocatalítica para a oxidação das	

moléculas orgânicas.....	59
4.3.1 - Estudo da eletrooxidação de ácido acético.....	60
4.3.2 - Estudo da eletrooxidação de acetaldeído.....	62
4.3.3 - Estudo da eletrooxidação de etanol.....	67
4.3.4 - Estudo da eletrooxidação por FTIR <i>in situ</i>	81
4.3.5 - Experimentos de eletrólise utilizando uma célula tipo filtro-prensa em fluxo.....	92

CAPÍTULO V

5. Conclusões.....	99
--------------------	----

CAPÍTULO VI

6. Referências.....	103
---------------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/IrO ₂ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura de 20 mVs ⁻¹ [34]. O eletrodo foi obtido pelo método de Pechini calcinado a 600 ⁰ C por 1h.....	12
Figura 2 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/SnO ₂ dopado com antimônio em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a uma velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹ [28]. O eletrodo foi obtido pelo método de spray pirólise calcinado a 600 ⁰ C por 1h.....	13
Figura 3 - Mecanismo proposto para a oxidação eletrocatalítica do etanol em platina lisa em meio ácido durante varredura de potencial positiva (todas as espécies com os nomes sublinhados foram detectadas por FTIR <i>in situ</i> , ou por CLAE, ou ambas as técnicas).....	17
Figura 4 – Representação esquemática de um eletrodo recém preparado...	24
Figura 5 - Esquema da célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de caracterização eletroquímica e eletrólises.....	25
Figura 6 - Representação esquemática do sistema de eletrólise utilizando a célula do tipo Filtro-prensa. ET: Eletrodo de trabalho, CE: Contra eletrodo, ER: Eletrodo de referência, M: membrana. (1) Recipiente da solução do compartimento catódico e (2) Recipiente da solução do compartimento anódico.....	26
Figura 7 - Cromatograma da mistura de ácido fórmico, ácido acético, acetaldeído e etanol 20 mmol L ⁻¹ em H ₂ O (a cima) e outro do carbonato de sódio 10 mmol L ⁻¹ em NaOH 1,0 mol L ⁻¹ (a baixo). Condições: Coluna Phenomenex (300 / 7,8mm), Fase Móvel H ₂ SO ₄ 3,33 mmol L ⁻¹ , Fluxo: 0,6 mL min ⁻¹ , detector: índice de refração.....	28

Figura 8 - Célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de espectroscopia no Infra-Vermelho <i>in situ</i>	29
Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV com ampliações de 500 vezes dos eletrodos de composições nominais: (A) SnO_2 e (B) $\text{Sn}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_2$	32
Figura 10 – Micrografias obtidas por MEV com ampliações de 500 vezes dos eletrodos de composições nominais: (A) $\text{Sn}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{O}_2$ e (B) $\text{Sn}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$	33
Figura 11 – Micrografia obtida por MEV com ampliação de 500 (A) e 2000 (B) vezes do eletrodo de composição nominal $\text{Sn}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}\text{O}_2$	33
Figura 12 – Espectro de EDX representativo da composição global do eletrodo $\text{Ti/Sn}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$	34
Figura 13 – Micrografia obtida por MEV do corte transversal do eletrodo de composição nominal $\text{Sn}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ com ampliação de 1000 vezes. Elétrons Secundários (A) e Elétrons Retro-Espalhados (B).....	36
Figura 14 - Difractogramas de Raios-X das várias composições dos eletrodos de $\text{Ti/Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. A figura B é a ampliação do primeiro pico da figura A . Os traços verticais indicam os seguintes padrões: vermelho SnO_2 , verde IrO_2 e azul Ti°	38
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos de todas as composições de eletrodo em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}	40

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos de dois eletrodos contendo 30% de IrO_2 (os eletrodos A e B) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}	42
Figura 18 - Gráfico de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura, obtida no potencial de $1,3 \text{ V}$ (ERH), para todas as composições dos óxidos.....	43
Figura 19 - Gráfico da capacitância da dupla camada elétrica e da carga anódica em função da % de IrO_2 na composição do eletrodo.....	44
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo Ti/SnO_2 em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}	46
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 1% de IrO_2 em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}	48
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos dos primeiros 15 ciclos do eletrodo contendo 30% de IrO_2 em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}	48
Figura 23 – Mecanismo da RDO em eletrodos de óxidos: (1) formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pela oxidação da água; (2) transferência do oxigênio do $\cdot\text{OH}$ para o retículo do óxido (formação de um sítio com estado de oxidação superior); (3) RDO por oxidação eletroquímica das espécies $\cdot\text{OH}$; (4) RDO por decomposição química dos sítio com estado de oxidação superior.....	49
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo de 0 a 30% de IrO_2 na mistura dos óxidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1}	51

- Figura 25 - Gráfico da densidade de corrente (i) e densidade de corrente dividida pela carga voltamétrica em função da concentração de IrO_2 . As i extraídas da Fig.24 em um potencial de 1,7 V (ERH). As cargas utilizadas na divisão são dos voltamogramas com varredura de potenciais entre 0,4 e 1,4 a 20 mV s^{-1} para cada respectiva composição..... 52
- Figura 26 – Curvas cronopotenciométricas obtidas em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e corrente constante de 100 mA cm^{-2} 54
- Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 1% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria..... 55
- Figura 28 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 10% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria..... 56
- Figura 29 – Representação esquemática do mecanismo de interação entre grãos, responsável pela condutividade em sistemas do tipo $(\text{Ti})\text{IrO}_2$ e $(\text{Ti})\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$. **(1)** Grão do óxido condutor; **(2)** Matriz de SnO_2 ; **(3)** “Caminho” da condução eletrônica para composições com no mínimo de 30% do óxido condutor metálico (IrO_2); **(4)** “Caminho” da condução eletrônica para composições inferiores a 30% do óxido condutor metálico (IrO_2)..... 57
- Figura 30 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 5% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria..... 58

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 30% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria.....	59
Figura 32 - Voltamogramas cíclicos em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} na presença e ausência de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodos contendo: (A) 1% de IrO_2 , (B) 5% de IrO_2 , (C) 10% de IrO_2 , e (D) 30% de IrO_2	61
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} na presença e ausência do acetaldeído $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos contendo: (A) 1 % de IrO_2 , (B) 5 % de IrO_2 , (C) 10 % de IrO_2 e (D) 30 % de IrO_2	63
Figura 34 - Gráfico da densidade de carga de pico da eletrooxidação do acetaldeído (q_{oxi}) e q_{oxi}/q_a em função da quantidade de IrO_2 contida no eletrodo.....	64
Figura 35 - Gráficos do consumo do acetaldeído (A), seletividade para a formação do ácido acético (B) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de acetaldeído = 5 mmol L^{-1} , corrente aplicada = 20 mA cm^{-2}	65
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} na presença e ausência de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos contendo: (A) 1 % de IrO_2 , (B) 5 % de IrO_2 , (C) 10 % de IrO_2 e (D) 30 % de IrO_2	68
Figura 37 - Curva da porção anódica dos voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol subtraídos dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos em eletrólito suporte, para os eletrodos contendo 1%, 5%, 10% e 30% de IrO_2	69

Figura 38 - Gráfico da densidade de carga de pico da eletrooxidação do etanol (q_{oxi}) e q_{oxi}/q_a em função da quantidade de IrO_2 contida no eletrodo..... 70

Figura 39 – Ampliação dos cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise com eletrodo contendo 1% de irídio realizada a 100 mA cm^{-2} . Condições: Coluna: da Bio Rad mod. HPX-87H(250 mm/4,6 mm), $T=30^\circ\text{C}$, Fase Móvel H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, Fluxo: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, detector: índice de refração. Os picos são referentes ao (1) ácido acético, (2) acetaldeído e (3) etanol..... 71

Figura 40 – Ampliação dos cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise com eletrodo contendo 30% de irídio realizada a 100 mA cm^{-2} . Condições: Coluna: da Bio Rad mod. HPX-87H(250 mm/4,6 mm), $T=30^\circ\text{C}$, Fase Móvel H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, Fluxo: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, detector: índice de refração. Os picos são referentes ao (1) ácido acético e (2) etanol..... 72

Figura 41 – Ampliação dos cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise com eletrodo contendo 30% de irídio realizada a 100 mA cm^{-2} . Condições: Coluna: da Bio Rad mod. HPX-87H(250 mm/4,6 mm), $T=30^\circ\text{C}$, Fase Móvel H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, Fluxo: $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, detector: U.V. $\lambda = 210 \text{ nm}$. O pico é referente a formação de ácido acético..... 72

Figura 42 - Gráficos do consumo de etanol (A) e formação de ácido acético (B) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mmol L^{-1} , corrente aplicada = 100 mA cm^{-2} 73

Figura 43 - Gráficos do consumo do etanol (A) e formação de ácido acético (B) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mmol L^{-1} , corrente aplicada = 20 mA cm^{-2} 77

Figura 44 - Gráficos do consumo do etanol (A), formação do ácido acético (B) e formação do acetaldeído (C) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de etanol = 20 mmol L ⁻¹ , corrente aplicada = 20 mA cm ⁻²	79
Figura 45 - Voltamogramas cíclicos em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ para o eletrodo contendo 1% de IrO ₂ preparado sobre ouro polido.....	82
Figura 46 - Voltamogramas cíclicos em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 5 mV s ⁻¹ na presença e ausência de etanol 0,1 mol L ⁻¹ para o eletrodo contendo 1% de IrO ₂	83
Figura 47 - Voltamogramas cíclicos em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ a 5 mV s ⁻¹ na presença e ausência de etanol 1,0 mol L ⁻¹ para o eletrodo contendo 1% de IrO ₂	83
Figura 48 - Gráfico do rendimento do consumo de etanol e da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld, ácido acético=HAC e CO ₂) em função da composição eletródica. Foram eletrolisadas 15 mL de etanol 0,1 mol L ⁻¹ em meio de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e corrente constante de 20 mA cm ⁻² por 4 horas. As colunas que representam o CO ₂ formado foram multiplicadas por um fator de dez.....	84
Figura 49 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos pelo método de SNIFITIRS com modulação de 300 mV para todas as composições eletródicas durante a oxidação do etanol. Os potenciais de modulação foram entre: [0,5-0,8V], [0,7-1,0V], [0,9-1,2V], [1,1-1,4V], [1,2-1,5V], [1,3-1,6V], [1,4-1,7V] e [1,5-1,8V] que estão representados pelos espectros em ordem decrescente nos gráficos.....	87

Figura 50 – Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos pelo método de SPAIRS entre 0,4 e 1,8 V em passos de 0,1V para todas as composições eletródicas durante a oxidação do etanol.....	89
Figura 51 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> obtidos pelo método de SPAIRS entre 0,4 e 1,8 V em passos de 0,1V para todas as composições eletródicas durante a oxidação do acetaldeído.....	90
Figura 52 – Gráfico da intensidade das bandas de CO ₂ localizadas em 2345 cm ⁻¹ (extraídas da Figura 50) em função do potencial para todas as composições eletródicas.....	91
Figura 53 – Gráfico do rendimento do consumo de etanol e da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld e ácido acético=HAC) e CO ₂ em função da composição eletródica. Foram eletrolisadas 100 mL de etanol 0,1 mol L ⁻¹ em meio de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com um fluxo de 6,25 mL min ⁻¹ e corrente constante de 20 mA cm ⁻² por 5 horas. As colunas que representam o CO ₂ formado foram multiplicadas por um fator de dez.....	94
Figura 54 -Gráfico do rendimento do consumo de etanol e da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld e ácido acético=HAC) em função do fluxo da solução. Foram eletrolisadas 100 mL de etanol 0,1 mol L ⁻¹ em meio de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com um fluxo de 6,25, 23,50 e 42,75 mL min ⁻¹ e corrente constante de 20 mA cm ⁻² por 5 horas no eletrodo contendo 1% de IrO ₂ . As colunas que representam o CO ₂ formado foram multiplicadas por um fator de dez.....	95
Figura 55 - Gráfico do rendimento da oxidação de etanol [A], da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld [B] e ácido acético=HAc [C]) e AAld/AHc [D] em função do tempo de eletrólise. Foram eletrolisadas 100 mL de etanol em diferentes concentrações em meio de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com o eletrodo contendo 1% de IrO ₂ e corrente constante de 20 mA cm ⁻² por 6 horas.....	96

Figura 56 - Gráfico das seletividades para a formação de CO ₂ e acetaldeído ao final de 6 horas de eletrólise em função da concentração de etanol inicial.....	97
---	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Comparação entre a composição nominal das camadas de óxidos contendo $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ e a composição real determinada por EDX.....	35
Tabela II: Resultados das análises pontuais da camada de óxido do eletrodo de composição $\text{Sn}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ determinada por EDX.....	37
Tabela III: Porcentagem de acetaldeído consumido e de produtos formados após 300 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de acetaldeído = 5 mM, corrente aplicada = 20 mA cm^{-2}	66
Tabela IV: Tabela das concentrações e rendimento do consumo de etanol e formação dos reagentes após 240 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mM, corrente aplicada = 100 mA cm^{-2}	74
Tabela V: Porcentagem de etanol consumido e de produtos formados após 240 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mM, corrente aplicada = 20 mA cm^{-2}	76
Tabela VI: Porcentagem de etanol consumido e de produtos formados após 240 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de etanol = 20 mM, corrente aplicada = 20 mA cm^{-2}	79
Tabela VII - Relação entre acetaldeído e ácido acético formados após 4 horas de eletrólises para as diferentes composições de eletrodo.....	85

Lista de Símbolos e Abreviaturas

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
VC	Voltametria Cíclica
q_{oxi}	Carga de oxidação
EtOH	Etanol
AAld	Acetaldeído
HAc	Ácido acético
SNIFITIRS	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier com reflexão externa e diferença de espectros em dois potenciais
SPAIRS	Espectroscopia no Infravermelho durante uma variação linear de potenciais
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
τ	Rendimento
v	Velocidade de varredura de potenciais
i	Densidade de corrente
i_E	i em um dado potencial
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
q	Carga voltamétrica
q_a	Carga voltamétrica anódica
q_c	Carga voltamétrica catódica

RESUMO

Neste trabalho foram investigados o efeito da adição de diferentes quantidades de IrO_2 (entre 1 e 30% em mol) em eletrodos de SnO_2 e suas atividades eletrocatalíticas para a reação de oxidação de etanol.

A inovação deste trabalho está na composição do eletrodo onde a concentração de IrO_2 varia de níveis da ordem de dopante até concentrações típicas de ADE.

O método de preparação utilizado permitiu a obtenção de filmes homogêneos e com estequiometria controlada, comprovados pela técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que os filmes possuem morfologia com trincas. Na análise por Difração de Raios-X (DRX) ficou evidente a formação de solução sólida. A caracterização por Voltametria Cíclica mostrou que a carga voltamétrica e a corrente relacionada a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) aumentam com a concentração de IrO_2 na composição do eletrodo. Adicionalmente, a ordem da estabilidade eletroquímica encontrada é a seguinte: $30 \gg 1 \cong 10 > 5\%$ em mol de IrO_2 .

Para avaliar a atividade eletrocatalítica destes eletrodos para a reação de oxidação de etanol foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica, eletrólise a corrente constante e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) *in situ*. Foram identificados como produtos acetaldeído, ácido acético e CO_2 . Comprovou-se que o ácido acético não é oxidado nas condições experimentais empregadas. Observou-se que os eletrodos contendo 5 e 10% em mol de IrO_2 apresentaram as maiores velocidades de oxidação do etanol formando preferencialmente ácido acético. Os eletrodos contendo 1 e 30% em mol de IrO_2 apresentaram maior seletividade para CO_2 em relação as outras composições.

A adição de 1% em mol de IrO_2 no SnO_2 foi suficiente para promover uma estabilidade satisfatória para a aplicação deste eletrodo. Outra observação importante foi que este eletrodo apresentou a menor seletividade para a formação de ácido acético permitindo uma maior formação de CO_2 .

ABSTRACT

In this work was investigated the effect of the IrO₂ addition (1 – 30 mol% contents) on SnO₂ electrodes and its electrocatalytic activities towards ethanol oxidation.

The new approach of this work is related to the IrO₂ contents on the electrodes compositions shifts between the dopant levels until Dimensionally Stable Anodes (DSA[®]) concentrations.

The preparation method used allowed to obtain homogeneous films with controlled stoichiometry, that was confirmed by Energy Dispersive X-ray (EDX) analysis. The Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis showed a cracked morphology and the formation of solid solution, respectively. The voltammetric experiments showed an increase in the Oxygen Evolution Reaction (OER) currents and the voltammetric charges for the higher IrO₂ contents. In addition, the stability order found is 30 >> 1 $\cong$ 10 > 5 mol% IrO₂.

In order to investigate the electrodes activities towards ethanol oxidation, the cyclic voltammetry, electrolysis and Fourier Transform Infrared (FTIR) *in situ* techniques were used. The presence of products as acetaldehyde, acetic acid and CO₂ was detected. Acetic acid was not oxidized in the experimental conditions employed. The 5 and 10 mol% IrO₂ electrodes showed higher ethanol oxidation rates with the preferential acetic acid formation. The electrodes containing 1 and 30 mol% IrO₂ are more selective to CO₂ production than the others compositions.

The addition of 1 mol% IrO₂ was enough to enhance the electrode stability, that make it applicable. Another interesting observation is that the IrO₂ 1 mol% electrode presented the smaller selectivity for the acid acetic formation allowing the complete oxidation of ethanol possible.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. Aspectos Gerais

Verifica-se nas ultimas décadas uma intensa expansão da pesquisa na área de eletroquímica orgânica com objetivos mecanísticos e sintéticos. Recentemente o interesse nesta área tem crescido principalmente devido às exigências legais ambientais cada vez mais restritivas quanto aos efluentes industriais.

Além disso, também há um grande interesse no desenvolvimento de eletrocatalisadores que atuem com eficiência na oxidação de pequenas moléculas orgânicas como, por exemplo, ácido fórmico, metanol e formaldeído [1, 2]. Tal interesse é justificado pela intensa procura de substâncias que possam substituir o hidrogênio gasoso utilizado como combustível em dispositivos eletroquímicos chamados células a combustível [3, 4]. As moléculas orgânicas pequenas podem ser utilizadas como modelo para a compreensão dos mecanismos reacionais de eletrooxidação de moléculas maiores, as quais podem ser encontradas como poluentes em efluentes industriais.

A eficiência eletrocatalítica depende de diversos fatores como valor da densidade de corrente e, principalmente, a natureza do material do eletrodo [5], os quais devem ser estáveis química e estruturalmente em presença de soluções ácidas e/ou básicas, e resistentes a processos de corrosão. No caso de moléculas orgânicas, a oxidação direta pode ser alcançada utilizando eletrodos de metais nobres como, por exemplo, a platina, o paládio, entre outros. Porém, estes eletrodos de metais nobres podem sofrer um fenômeno de envenenamento da superfície, onde produtos intermediários da reação de oxidação, difíceis de serem oxidados, adsorvem-se fortemente sobre a superfície do eletrodo ocupando sítios

ativos, impedindo, assim, que outras espécies, mais facilmente oxidáveis, se adsorvam e sejam oxidadas, o que leva a uma perda progressiva da atividade catalítica do eletrodo.

Um dos materiais de eletrodo que podem ser utilizados são os eletrodos formados por óxidos metálicos eletronicamente condutores chamados de Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE), tais como RuO_2 , IrO_2 , RhO_2 , entre outros. A utilização de eletrodos recobertos com óxidos metálicos pode ser uma estratégia para evitar o fenômeno de envenenamento da superfície, pois acredita-se que os óxidos de cátions metálicos possuam vários estados de oxidação podendo adsorver grandes quantidades de espécies OH^- e O os quais serão agentes oxidantes efetivos durante a reação [6].

Eletrodos do tipo ADEs, introduzidos por Beer [7] na década de 60, têm sido usados por muitos anos como ânodos estáveis na indústria cloro-soda. Os ADEs combinam alta resistência mecânica com excelentes propriedades eletrocatalíticas. Basicamente os ADEs são constituídos por um suporte metálico, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositado, por deposição térmica, os sais precursores dissolvidos em solvente apropriado. A forte adesão da mistura dos óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma camada de TiO_2 durante a calcinação da mistura precursora [8].

Apesar das propriedades altamente desejáveis dos ADEs, as suas aplicações como material eletródico em eletrossíntese orgânica é um campo pouco explorado. Um dos primeiros trabalhos foi publicado em meados da década de 70 por Galizzioli *et al.* [9]. No entanto, somente na década de 90 estes materiais passaram a ser utilizados mais intensamente na investigação da eletrooxidação de compostos orgânicos passando a receber considerável atenção no campo da eletrossíntese orgânica [10-13] e tratamento de efluentes [14-18].

Um dos primeiros trabalhos descritos na literatura envolvendo a oxidação de moléculas orgânicas com eletrodos de óxidos metálicos foi de Burke e Murphy [6], os quais estudaram a eletrooxidação de metanol em meio ácido sobre eletrodos de Pt modificados com RuO_2 preparados termicamente. Os autores verificaram boa eficiência deste material na oxidação do metanol.

Katayama [19] estudou a eletrooxidação do metanol utilizando eletrocatalisadores formados por óxido de estanho e platina comprovando uma

maior atividade catalítica para este material do que para platina pura e do que o sistema binário Pt-Sn. O autor observou que a platina contida no sistema óxido de Pt-Sn foi fixada em sua forma iônica pelo óxido de estanho, dificultando, assim, a adsorção das espécies que envenenam a superfície do eletrodo.

Aramata *et al.* [20] estudaram a eletrooxidação do metanol utilizando óxido de Rh-Sn, óxido de Pt-Sn e óxido de Ir-Sn comparando-os com a Pt metálica. Os autores verificaram uma maior atividade catalítica para o óxido de Pt-Sn atribuindo este fato a existência de vários estados de oxidação da Pt tais como, Pt^0 , Pt^{2+} e Pt^{4+} os quais são estabilizados pelo óxido de estanho.

Outra molécula que também está presente em muitos processos tecnológicos, tal como, nas indústrias têxteis, e a qual normalmente é descartada sem um tratamento prévio, é o formaldeído. Motheo *et al.* [5] estudaram a eletrooxidação de formaldeído em três diferentes eletrodos de óxidos tipo ADEs, $Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ e $Ti/Ir_{0,2}Ru_{0,2}Ti_{0,6}O_2$. O óxido ternário foi o que apresentou a maior atividade eletrocatalítica.

De Andrade *et al.* [13] investigaram a oxidação de etanol em eletrodos de Ti / RuO_2 em meio de $HClO_4$ 1,0 mol L^{-1} . Os resultados revelaram uma alta seletividade do sistema, formando como principal produto acetaldeído em eletrólise a potencial controlado.

Kim *et al.* [21] investigaram a eletrooxidação de etanol em eletrodos de níquel descoberto, titânio recoberto com RuO_2 (Ti/RuO_2) e níquel recoberto com RuO_2 (Ni/RuO_2) em meio alcalino. Foi observado que o eletrodo Ni/RuO_2 oxidou etanol com maior eficiência.

Muitos processos industriais são fontes de poluentes fenólicos, incluindo refinarias de óleo, produção de carvão mineral, indústrias químicas e de plásticos. Muitos tratamentos estão sendo usados ou têm sido propostos, para a recuperação ou destruição do fenol, incluindo adsorção em carbono ativado e extração com solvente para a recuperação, e para a destruição, os tratamentos biológicos, químicos e oxidação eletroquímica. Comninellis *et al.* [14, 15, 22] investigaram a oxidação anódica do fenol em ânodo de Pt, Ti/SnO_2 e Ti/IrO_2 .

As medidas de eficiência de corrente e as análises de intermediários de reações têm mostrado que ânodos tradicionais (Pt, Ti/IrO_2 , Ti/RuO_2 , Ti/PbO_2) fornecem uma baixa eficiência de corrente em comparação ao ânodo de Ti/SnO_2 ,

o qual não somente fornece alta eficiência de corrente, mas também permite eliminação quase completa de carbono orgânico total [15].

Alguns autores têm mostrado que, em alguns ânodos, a oxidação de orgânicos pode ocorrer somente sob condições de evolução de O_2 simultânea. Um mecanismo generalizado tem também sido proposto no qual a oxidação completa do orgânico a CO_2 é alcançada no eletrodo “não ativo” (eletrodos, os quais não participam na oxidação) devido à formação de radicais hidroxilas (por exemplo, ânodos de SnO_2 , PbO_2) e que ocorre oxidação seletiva em eletrodos “ativos” (eletrodos, os quais participam na oxidação) devido à formação de um estado de oxidação superiores (por exemplo, ânodos de IrO_2) [23].

Durante a reação de eletrooxidação do fenol sempre há formação de benzoquinona, quer seja como um intermediário reacional ou até mesmo como produto final. Estudos de oxidação de benzoquinona foram realizados por Santos [24] com eletrodos Ti/SnO_2-RuO_2 e Takeuchi [25] com eletrodos $Ti/SnO_2-IrO_2-RuO_2$ e verificou-se que durante as eletrólises não se formaram produtos aromáticos, assim, a primeira etapa da eletrooxidação da benzoquinona parece envolver a ruptura do anel aromático nestes eletrodos.

1.2 - A importância em se estudar o SnO_2

Como descrito acima o dióxido de estanho possui a capacidade de promover eficientemente a oxidação completa de compostos orgânicos e esta característica faz deste óxido um material eletródico promissor para a remoção de espécies orgânicas de efluentes industriais. No entanto, o SnO_2 apresenta baixo tempo de vida útil, ou seja, o eletrodo perde rapidamente sua atividade, isto porque este óxido é um semicondutor tipo-n, tendo sua condutividade baseada em vacâncias de oxigênio [26]. A rápida desativação do SnO_2 ocorre devido à incorporação de oxigênio a camada de óxido quando esta é submetida a potenciais anódicos, o que torna o óxido de estanho mais estequiométrico e conseqüentemente menos condutor. Geralmente, adiciona-se antimônio como dopante na camada de SnO_2 , com o objetivo de aumentar sua condutividade e estabilidade. O antimônio é o dopante mais utilizado, pois sua presença não altera

significativamente a estrutura cristalina do SnO_2 , isto devido à similaridade entre os raios iônicos do Sb^{5+} (0,71 Å) e do Sn^{4+} (0,69 Å).

Correa-Lozano *et al.* [27] prepararam ânodos de dióxido de estanho dopados com pentóxido de antimônio ($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) em substratos de Ti e Ti/IrO_2 para estudo do tempo de vida útil destes ânodos sob condições galvanostáticas (100 mA cm^{-2} em de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C). Estes autores observaram que a presença de uma intercamada de IrO_2 entre o substrato de Ti e o $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ti/IrO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$) aumenta consideravelmente o tempo de vida útil do ânodo. Esta atuação benéfica da intercamada de IrO_2 foi atribuída a sua alta estabilidade anódica e a sua estrutura isomorfa com o TiO_2 e SnO_2 .

Em outro trabalho Vicent *et al.* [28] prepararam eletrodos de SnO_2 dopados com antimônio e platina pelo método de “spray” pirólise. Estes autores estudaram a influência do método de preparo dos eletrodos sobre seu tempo de vida útil e constataram que este não aumenta com o número de “spray”, mas sim com o aumento da espessura da camada de óxido. Foi observado também, que a presença da platina promove um aumento do tempo de vida útil do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$. Neste trabalho foram obtidos eletrodos com tempo de vida útil de até 750 h em de K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 40 mA cm^{-2} com o aumento da quantidade de platina no eletrodo. Estes eletrodos foram preparados a partir de uma mistura etanol/ HCl contendo 10 %(m/v) de $\text{SnCl}_4.5\text{H}_2\text{O}$ + 1 %(m/v) de SbCl_3 + 2,1 %(m/v) de H_2PtCl_6 em uma seqüência de quinze “spray” sobre um substrato de Ti.

Além da dopagem com antimônio, a introdução de um segundo óxido ao SnO_2 pode modular as propriedades físicas e/ou eletroquímicas deste, proporcionando também um aumento na estabilidade do eletrodo de SnO_2 . A mistura binária de óxidos $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ é particularmente atrativa, isto porque o óxido de rutênio é reconhecidamente muito estável e apresenta elevada atividade eletrocatalítica, sendo amplamente empregado na indústria de cloro - soda. Tais características sugerem que o óxido de rutênio seja um excelente modulador das propriedades físicas e/ou eletroquímicas do dióxido de estanho. As características morfológicas e eletroquímicas dos eletrodos de óxidos de rutênio e estanho têm sido estudadas por diversos autores.

Ito M. *et al.* [29] caracterizaram eletrodos de RuO_2 - SnO_2 preparados por decomposição térmica de n-butanol contendo sais dos dois metais. A caracterização morfológica dos eletrodos de RuO_2 - SnO_2 foi realizada através

das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. As micrografias mostraram, para os eletrodos $\text{RuO}_2(80\%) - \text{SnO}_2(20\%)$, a existência de depósitos de cristalitos sobre planos que são macroscopicamente lisos, o que é característico para eletrodos do tipo ADEs ricos em rutênio. A microscopia de força atômica confirmou a presença tanto dos depósitos de microcristalitos quanto dos planos macroscopicamente lisos, sendo observado que estes são, na verdade, constituídos por partículas ultrafinas. Para os eletrodos $\text{RuO}_2(20\%) - \text{SnO}_2(80\%)$ começam a aparecer rachaduras no plano macroscopicamente liso do óxido de rutênio o que é típico dos ADEs com baixa porcentagem de rutênio. Estudos por voltametria cíclica, realizados em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, demonstraram que a carga voltamétrica depende fortemente da composição do eletrodo e atinge um valor máximo para os eletrodos contendo de 20 a 40% de RuO_2 .

Em outro trabalho, Murakami *et al* [30] estes mesmos autores estudaram o comportamento da carga voltamétrica em função da porcentagem de RuO_2 em meio ácido e alcalino. Neste trabalho também se observou que os eletrodos contendo de 20 a 40% de RuO_2 possuem maior carga voltamétrica.

Nanni *et al.* [31] estudaram a morfologia e propriedades eletrocatalíticas para a reação de desprendimento de cloro dos eletrodos de $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ preparados pela decomposição térmica de seus cloretos. Estes autores observaram que a atividade eletrocatalítica destes eletrodos era fortemente influenciada pela morfologia dos eletrodos, e que esta sofria grande dependência das porcentagens relativas de rutênio e estanho no eletrodo, uma vez que foi observada a formação de solução sólida entre os dois óxidos dependendo da quantidade de estanho presente nos eletrodos.

1.2.1- Métodos de preparação de eletrodos recobertos por óxidos metálicos

De forma geral a preparação dos eletrodos revestidos de óxidos condutores baseia-se na deposição de uma solução contendo os sais precursores sobre um substrato metálico que é aquecido. Este aquecimento provoca a evaporação do solvente e a formação do óxido.

Geralmente o sal precursor utilizado é um cloreto, como, por exemplo, na obtenção do ADE comercial de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$, onde utiliza-se o cloreto de Ru e o cloreto de Ti. A utilização de cloretos dos metais como precursores é intensa devido a disponibilidade dos mesmos.

Camara e Trasatti [32] prepararam eletrodos de composição binária de óxidos de rutênio e zircônio com diferentes combinações de precursores para selecionar o precursor mais apropriado. Foram utilizados como precursores RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$, ZrCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Os autores concluíram que o eletrodo preparado com sais de nitratos contendo 50% em mol de RuO_2 foi a combinação de precursores mais apropriada por ser o eletrodo com a maior carga voltamétrica.

O método de preparação utilizado é importante para se obter óxidos com características desejadas. Os filmes de SnO_2 podem ser obtidos por diferentes métodos como, por exemplo, deposição de vapor químico e “spray” pirólise [33], decomposição térmica de cloretos e sol-gel [34], e método de “electromagnetic induction heating” [35]

Um método que tem sido largamente utilizado nos filmes de óxido de estanho puro [36] e dopados com antimônio [37-39] é o sol-gel. A deposição nos filmes finos pode ser obtida a partir de precursores alcóxidos e não alcóxidos como cloretos, acetatos, nitratos e carbonatos. Os precursores alcóxidos oferecem filmes com alta qualidade e sua microestrutura pode ser precisamente controlada apesar de serem caros e difíceis de manusear. Os precursores inorgânicos são relativamente baratos e podem ser manuseados convenientemente mas, a composição desejada e a qualidade do filme formado dependem das condições do processo [39].

A decomposição térmica de cloretos de estanho e platina não permite que se controle com eficiência a estequiometria do filme devido a evaporação do SnCl_4 , geralmente utilizado como precursor, fazendo com que durante o processo de calcinação ocorra uma perda considerável de estanho [40].

Outro método de preparo que tem sido bastante utilizado para a obtenção de eletrodos constituídos por filmes finos de óxidos é o método de decomposição térmica de precursores poliméricos, também chamado de método Pechini [41-43]. O método Pechini inicialmente foi desenvolvido para a obtenção de pós cerâmicos e filmes finos. Este método é baseado na habilidade dos ácidos orgânicos

hidroxicarboxílicos em formar quelatos com diversos cátions metálicos. Inicialmente, o cátion do metal de interesse é complexado pelo ácido hidrocarboxílico. Posteriormente, adiciona-se, sob aquecimento, o quelato do metal de interesse a um álcool polihidroxilado; nestas condições, ocorre uma reação de poliesterificação. Após esta reação, forma-se uma rede polimérica na qual os cátions metálicos ficam homogeneamente distribuídos e fortemente incorporados, o que dificulta sua evaporação e conseqüente perda. Desta forma, o método Pechini permite a obtenção de filmes uniformes, com superfícies homogêneas, além de permitir o controle da estequiometria do filme de óxido. No método Pechini, geralmente a matriz polimérica é obtida através da poliesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol [42]. A formação do quelato entre o ácido cítrico e o metal ocorre através da dissolução do sal do metal de interesse em uma mistura de ácido cítrico e etilenoglicol a aproximadamente 90°C. A etapa seguinte consiste na reação de poliesterificação entre os grupos hidroxil do etilenoglicol e os grupos carboxílicos do ácido, esta etapa ocorre em temperaturas superiores a 120°C e dá origem a rede polimérica.

O método Pechini apresenta grandes vantagens para o preparo de eletrodos de filmes de óxidos, principalmente para se preparar eletrodos de SnO₂.

A metodologia de preparo do filme de óxido desempenha um papel crucial nas propriedades eletroquímicas do eletrodo. Oliveira-Sousa *et al.* [34] prepararam eletrodos de IrO₂ através de três métodos de preparo: decomposição térmica de cloretos, sol-gel e Pechini. Foi observado que os eletrodos obtidos pelos diferentes métodos apresentaram diferentes morfologias, comportamentos eletroquímicos e tempos de vida útil, sendo estas diferenças bastante significativas. Lassali *et al.* [44] prepararam eletrodos de composição nominal Sn_{0,70}Ir_{0,30}O₂ através do processo sol-gel e de decomposição térmica de cloretos. Os autores verificaram que o tipo de precursor de Sn afeta a velocidade e o mecanismo de decomposição da mistura precursora. Baseado em análises realizadas com as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Voltametria Cíclica (VC) eles sugerem que pelo menos uma fração do IrO₂ presente na superfície da camada do óxido está no estado amorfo e o uso de SnCl₂ como precursor produziu um eletrodo com uma maior área superficial.

1.2.2 Morfologia, Estrutura e Composição Química

A composição do eletrodo tem uma influencia muito forte na morfologia, na estrutura (por exemplo: formação de solução sólida), a atividade, o tempo de vida útil e o comportamento eletroquímico do eletrodo. Estes fatores também podem sofrer forte influência das condições de preparação, tais como, tipo de precursor utilizado, espessura da camada, temperatura e tempo de calcinação e da técnica empregada na deposição do filme [45, 46]. Portanto, é de fundamental importância conhecer estes parâmetros para que se possa fazer uma correlação entre eles e a eficiência do eletrodo.

A morfologia barro-rachado do sistema binário $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ [47] apresenta grandes cristalitos tendo um alto grau de microporosidade, e separada por fendas e rachaduras. A presença de fendas e rachaduras é um aspecto peculiar da camadas de óxidos obtidos por decomposição térmica. O aspecto de barro-rachado surge como resultado de choque térmico e tensões mecânicas dentro da camada de óxido durante o estágio de calcinação [48]

Oliveira-Sousa *et al.*[34] prepararam eletrodos de óxido de irídio sobre titânio metálico em três métodos diferentes: método tradicional (decomposição térmica dos cloretos), sol-gel inorgânico e Pechini. As micrografias da camada de óxido obtida pelo método tradicional revelaram uma superfície craqueada como freqüentemente é obtida com este método. A camada preparada pelo método sol-gel inorgânico apresentou uma morfologia superficial uniforme, com a presença de grãos bem definidos enquanto que a morfologia da camada obtida pelo método Pechini apresentou craques e placas.

Vários trabalhos [37-39, 49] mostraram, através dos difratogramas de raios-X dos óxidos de estanho dopados com antimônio, uma estrutura característica do SnO_2 (estrutura tetragonal tipo rutila). A não identificação de picos de óxido de antimônio sugere a possibilidade de formação de uma solução sólida, na qual os átomos de antimônio ficariam incorporados na rede cristalina do SnO_2 . Lin e Wu [37] observou, com o aumento da concentração do dopante, que os picos de difração diminuíam, indicando que a cristalinidade da estrutura do SnO_2 era modificada pela presença do Sb na estrutura. Segundo este autor o Sb pode existir como Sb^{3+} ou Sb^{5+} nesta solução sólida. A substituição do Sn^{4+} por Sb^{3+} ou Sb^{5+} pode gerar vacâncias e distúrbios locais rearranjando a estrutura do cristal.

Eletrodos de óxidos de Ir ou Ru consistem de uma fase cristalina de IrO_2 ou RuO_2 , juntamente com as formas hidratadas dos respectivos óxidos [50]. Esses resultados contradizem a opinião existente nos anos 80, de que a camada de óxido era composta de produto microcristalino com estequiometria próxima de RuO_2 ou IrO_2 , mas com alguns defeitos na microestrutura. Baseados nesses defeitos é que a influência das condições de preparação (tempo, temperatura) nas propriedades eletroquímicas dos ânodos tem sido explicada.

Investigações por Difração de Raios-X (DRX) mostram que filmes de óxidos de irídio-titânio apresentam um caráter multifásico: duas fases rutilo. Uma delas, a fase hidratada de óxido de Ir, não muda os parâmetros de célula em filmes de diferentes composições. Entretanto, os parâmetros de célula (a e c) da Segunda fase rutilo variam com a composição do filme, cuja variação é muito próxima daquela descrita pela lei de Veghard para soluções sólidas verdadeiras. A Segunda fase é estável até 800°C . Esses aspectos indicam formação de uma solução sólida verdadeira com substituição de Ir e Ti a nível atômico, diferente da solução sólida com ordem de curto alcance, a qual é formada para filmes de rutênio-titânio [50].

A causa das diferenças na composição e microestrutura de soluções sólidas em filmes de irídio-titânio e rutênio-titânio se encontram na região dos componentes no estágio de hidrólise (em solução). No sistema Ir-Ti a interação de uma parte do $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ não-hidrolisado com a superfície de formas coloidais do óxido de titânio hidratado conduz a uma dispersão muito fina de Ir no componente titânio e conseqüentemente à formação de uma fase (solução sólida) de $(\text{Ti},\text{Ir})\text{O}_2$, com substituição a nível atômico. Os íons hexacloroirídio (IV) que não estão em contato com a superfície do óxido hidrolisado de TiO_2 sofrem decomposição térmica isolada dando origem à fase 2, de IrO_2 praticamente puro.

Em eletrodos compostos por óxidos mistos pode ocorrer um enriquecimento superficial de um dos compostos da camada ativa. Isso ocorre devido a efeitos cinéticos durante a formação dos diferentes óxidos. Eletrodo de $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ apresenta superfície enriquecida em Ti, fato que está associado a um processo de difusão preferencial de Ti para superfície durante a calcinação. Já, para eletrodos contendo $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ observa-se a segregação superficial de Ir [51].

1.2.3 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica de eletrodos de óxidos condutores é geralmente realizada com o auxílio da técnica de voltametria cíclica. Esta técnica é considerada como um poderoso meio de caracterização *in situ* da superfície eletródica, já que seu comportamento quantitativo e qualitativo está relacionado com as condições superficiais do eletrodo.

As curvas voltamétricas de eletrodos de óxidos condutores são geralmente registradas dentro do maior intervalo de potencial onde é possível observar suas transições redox, limitado no lado catódico pelo processo de desprendimento de H_2 e no lado anódico pelo processo de desprendimento de O_2 . No caso de eletrodos contendo RuO_2 e IrO_2 este intervalo encontra-se, em meio ácido, entre 0,4 e 1,4 V(ERH).

A Figura 1 mostra um voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/IrO_2 obtido pelo método de Pechini, registrado em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} em uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} , onde podemos observar picos poucos definidos relacionados aos processos redox superficiais[34].

Figura 1 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/IrO_2 em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} [34]. O eletrodo foi obtido pelo método de Pechini calcinado a 600°C por 1h.

Tais picos observados no voltamograma cíclico foram interpretados como conseqüentes de uma variação no estado de oxidação do irídio de acordo com as equações:

A Figura 2 mostra um voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/SnO_2 dopado com antimônio obtido pelo método de spray pirólise, registrado em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ [28]. O voltamograma não apresenta nenhum processo redox característico nesta região de potenciais e poucas informações são obtidas sobre a composição e comportamento da superfície do eletrodo. Em potenciais abaixo de $0,3 \text{ V}$ (ERH) o começo de um processo catódico torna-se evidente. A corrente associada com este processo aumenta com a diminuição do potencial e eventualmente se sobrepõem com a corrente de desprendimento de hidrogênio. Nenhum pico ou onda foi observado antes do desprendimento de oxigênio, o qual começa em aproximadamente em $2,2 \text{ V(ERH)}$.

Figura 2 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de Ti/SnO₂ dopado com antimônio em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹ [28]. O eletrodo foi obtido pelo método de spray pirólise calcinado a 600^o C por 1h.

1.2.4 Determinação da área eletroquimicamente ativa

O processo mais comumente utilizado para avaliar a área eletroquimicamente ativa de eletrodos de óxidos de metais nobres é a medida da carga voltamétrica (q), obtida através da integração do voltamograma cíclico característico do eletrodo. A carga voltamétrica é proporcional ao número de sítios superficiais, denominados sítios ativos. Assim, a medida da carga voltamétrica pode ser utilizada como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa [52].

Há uma dependência da carga voltamétrica com a velocidade de varredura para eletrodos de IrO₂-Ta₂O₅ [53] indicando uma contribuição da carga voltamétrica devido aos sítios ativos mais internos da camada de óxido. Em velocidades de varredura maiores há uma limitação na difusão de prótons para sítios reativos situados na parte mais interna da camada de óxido, o que acarreta em uma diminuição da carga voltamétrica para velocidades de varredura maiores. Medidas de carga voltamétrica em velocidades de varredura superiores a 100 mVs⁻¹ envolvem troca de prótons somente na superfície mais externa da camada,

portanto, estes valores não podem ser utilizados para a determinação da área superficial real dos eletrodos de óxidos.

Diferente da determinação da carga eletroquimicamente ativa através da carga voltamétrica, é a determinação através de valores de capacitância da dupla camada elétrica. Este método consiste em obter valores de corrente em um dado potencial (i_E) em diferentes velocidades de varredura (v), em regiões do voltamograma cíclico, onde existe somente corrente capacitiva, ou seja, em regiões onde não ocorrem transições redox superficiais.

A relação entre a corrente capacitiva e a velocidade de varredura deve ser linear. A partir do coeficiente angular da curva i_E vs. v , é possível obter a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc} , e usá-la para avaliar a área superficial.

A principal diferença entre a determinação da área eletroquimicamente ativa através da carga voltamétrica ou através da capacitância da dupla camada elétrica é que a primeira inclui as transições redox superficiais, considerando, portanto, a natureza química e geométrica do óxido. Já a capacitância da dupla camada elétrica é a medida de uma região do voltamograma cíclico onde não há processos redox envolvidos, sendo sensível somente a extensão geométrica da superfície do filme de óxido, independentemente da sua composição química.

Porém, Trasatti *et al.* [54-56] enfatizam que a determinação da porosidade dos óxidos baseada na dependência da q em função da v pode ser afetada por alguns fatores tais como: irreversibilidade de transições redox de estado sólido e resistência não compensada. Ambos os fatores podem causar distorções nos dados de carga voltamétrica.

Recentemente Da Silva *et al.* [57] propuseram um método alternativo de determinação de área superficial chamado de Determinação do Fator de Morfologia, o qual é definido como a razão da capacitância interna e a capacitância diferencial total. A vantagem deste método é que não é necessária a utilização de valores teóricos de capacitância usados como referência. Estes valores teóricos são difíceis de serem calculados no caso de composições binárias ou mais complexas, requerendo o conhecimento exato da composição superficial e a contribuição teórica de cada fase deve ser considerada.

1.3. Estudo do mecanismo de oxidação de etanol

Com o crescente interesse na pesquisa em busca de eletrocatalisadores eficiente para as reações de oxidação de moléculas orgânicas, torna-se relevante a utilização de técnicas espectroscópicas *in situ*, como, por exemplo, Infravermelho com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR). Técnicas como esta podem auxiliar na elucidação de mecanismos de reação.

O desenvolvimento da espectroscopia Infravermelho *in-situ* no início dos anos 80 forneceu uma nova ferramenta para estudar o caráter da adsorção de moléculas orgânicas em superfície metálica e para identificação de intermediários e produtos das reações de eletrodo, auxiliando na investigação dos mecanismos de eletrooxidação. A eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas pode ser investigada em um nível molecular usando técnica modernas de espectroscopia *in-situ*. Dentre as técnicas podem-se destacar a EMIRS (Espectroscopia de Infravermelho por Modulação Eletroquímica), SNIFTIRS (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier Interfacial Subtrativamente Normalizada) e SPAIRS (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Variação Linear de Potencial), bem como técnicas espectroscópicas de massas, tais como, EMS (Espectroscopia de Massa Eletroquímica), DEMS (Espectroscopia de Massa Eletroquímica Diferencial), ECTDMS (Espectroscopia de Massa por Termodesorção Acoplada a Eletroquímica) [58].

Pode-se destacar alguns trabalhos encontrados na literatura sobre a utilização de técnicas de FTIR aplicadas à eletrooxidação de etanol.

Taconi *et al.* [59] compararam a atividade eletrocatalítica de eletrodos de Ir e Rh policristalino para a eletrooxidação de etanol. Neste estudo foi utilizada a técnica de FTIR *in situ* (SPAIRS) o que permitiu analisar a eletroadsorção e eletrooxidação do etanol dependente do potencial durante a varredura de potenciais. Os autores propuseram um mecanismo de eletrooxidação de etanol que pode ser dividido em três caminhos reacionais que competem produzindo acetaldeído, ácido acético e CO₂:

Os dois últimos processos ocorrem em potenciais onde a superfície do eletrodo começa a ser recoberta por uma camada reversível de óxido de espessura menor que uma monocamada, e esta condição superficial influencia o mecanismo de eletrooxidação de etanol. Foi encontrado que a eficiência da oxidação depende do material do eletrodo; se o objetivo a ser alcançado é a oxidação completa do etanol a CO_2 , então Rh é um melhor catalisador que o Ir, isto é, mais eficiente. Contudo, se a seletividade é o objetivo mais importante, Ir é bem mais interessante que Rh para dada reação eletroquímica, na qual ele pode levar seletivamente tanto para acetaldeído quanto para ácido acético, essencialmente sem CO_2 como produto, dependendo da escolha do potencial.

Em um outro trabalho, Hitmi *et al.* [60] estudam com a técnica de FTIR a eletrooxidação em meio ácido com eletrodos de Pt e propuseram o mecanismo que está esquematizado na Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo proposto para a oxidação eletrocatalítica do etanol em platina lisa em meio ácido durante varredura de potencial positiva (todas as espécies com os nomes sublinhados foram detectadas por FTIR *in situ*, ou por CLAE, ou ambas as técnicas) [60].

Este mecanismo de reação global para o eletrodo de platina pode ser descrito como dependente do potencial do eletrodo E :

- Para $E < 0,8 \text{ V} / \text{ERH}$: a adsorção de etanol ocorre na Pt pelo carbono do grupo funcional álcool. Esta adsorção envolve uma dissociação de C-H com a transferência de 1 elétron (passo 1). O intermediário adsorvido pode dessorver e resultar em acetaldeído com a transferência de um outro elétron (passo 2). Alternativamente, um segundo hidrogênio pode ser eliminado (passo 2') e a espécie resultante é um acetil adsorvido, o qual pode levar (passo 4') ao intermediário CO_{ads} e a um metil adsorvido $(\text{CH}_3)_{\text{ads}}$, o qual é um intermediário reativo durante a varredura negativa, e dessorverá como CH_4 em forma de gás.

- Para $E > 0,8 \text{ V} / \text{ERH}$: os autores estabeleceram que quando o potencial de eletrólise foi mantido em valores na região do oxigênio, a seletividade para a produção de ácido acético foi aumentada. O acetil adsorvido é precursor do ácido acético livre (passos 4 e 5) e as espécies CO_{ads} levam a CO_2 (passos 5', 5'' e 6'). Contudo, os autores lembram que durante a varredura positiva do potencial ($0,60 < E < 1,15 \text{ V} / \text{ERH}$) os principais caminhos serão os passos 1 e 2 para a produção de acetaldeído e passos 1, 2, 3, 4 e 5, ou passos 1, 2', 3', 4 e 5 para a produção de ácido acético. A atividade do eletrodo e a seletividade da reação (orientação cinética) dependem da estrutura da superfície e do potencial aplicado.

Recentemente de Souza *et. al.* [61] estudaram a eletrooxidação de etanol em eletrodos de platina, ródio e platina/ródio usando as técnicas de espectroscopia de massa eletroquímica diferencial em linha (DEMS) e espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIR). Três produtos foram detectados, CO_2 e acetaldeído (detectado por DEMS) e ácido acético (detectado por FTIR). As combinações de platina e ródio em eletrodos bimetálicos para a oxidação do etanol mostraram que o ródio leva a uma forte diminuição na formação do acetaldeído, comparado ao eletrodo de platina pura. O rendimento de CO_2 é maior nos eletrodos $\text{Pt}_{73}\text{Rh}_{27}$ e $\text{Pt}_{55}\text{Rh}_{45}$ que em platina pura, sendo que o melhor desempenho foi obtido pela composição $\text{Pt}_{73}\text{Rh}_{27}$. Embora a seletividade aumente para a produção de CO_2 preferencialmente ao acetaldeído, somente o $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$ apresenta uma corrente total similar àquela do eletrodo de platina. Contudo, o aumento na seletividade para formação preferencial de CO_2 mostra que eletrodos bimetálicos de PtRh são candidatos promissores para a oxidação de etanol.

CAPÍTULO II

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a preparação de eletrodos de composição $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ (com Ir entre 1 e 30% em mol) com o intuito de avaliar as características morfológicas, estruturais, eletroquímicas e o tempo de vida útil destes eletrodos, e também investigar a atividade eletrocatalítica destes materiais para a reação de oxidação do etanol. O etanol foi escolhido como uma molécula modelo para se estudar a quebra da ligação C-C e também porque a oxidação do etanol pode levar a formação de ácido acético impedindo a oxidação completa que leva a CO_2 como produto final. Assim, buscou-se encontrar uma composição de eletrodo que apresentasse um mecanismo de oxidação que evitasse a formação de ácido acético.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi utilizado o método de decomposição térmica de precursores poliméricos também conhecido como método de Pechini e Adams [41], para obtenção do óxido de estanho e decomposição térmica de cloretos para obtenção do óxido de irídio.

3.1 – Preparação e padronização das soluções precursoras

3.1.1 – Síntese do Precursor de Sn (Citrato de Estanho)

O citrato de estanho, cuja fórmula molecular é $C_6H_8O_8Sn_2$ ($M = 445,44 \text{ g/mol}$), foi obtido partindo-se do ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ – MERCK) e cloreto de estanho ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ – MERCK) na proporção de 1 : 2 mol. A massa de cloreto foi dissolvida na solução do ácido cítrico ($0,25 \text{ mol l}^{-1}$) e, em seguida, adicionou-se NH_4OH (MERCK) $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ gota a gota, com agitação e controle de pH até valores próximos de 3,0, havendo a formação de um precipitado branco. Atingindo-se o pH desejado, a mistura foi filtrada a vácuo obtendo-se o citrato de estanho como filtrado; este foi mantido em estufa a 70°C por 24 horas para a secagem completa do sal.

3.1.2 – Preparação da resina precursora de estanho

A resina precursora de estanho foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol (MERCK) em quantidades de 50 % - 50 % em massa a 65°C . Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a $90 - 95^\circ \text{C}$, neste

ponto o citrato de estanho foi adicionado lentamente em proporção com o ácido cítrico de 1 : 3 em mol. Em seguida, adicionou-se HNO_3 (MERCK) concentrado gota a gota até a dissolução completa do sal. Nesta etapa foi observado intenso desprendimento de NO_2 e acentuado aumento da viscosidade da solução, sendo obtida, então, uma resina de coloração amarelada.

3.1.3 – Gravimetria da resina precursora de estanho

A determinação da concentração de estanho na resina precursora foi realizada através de gravimetria. Uma massa conhecida da resina foi submetida à calcinação a 550°C por 1 h com fluxo de O_2 de 5 L min^{-1} , em seguida o produto da calcinação foi pesado e o procedimento repetido até a obtenção de massa constante, em média 2 h de calcinação foram suficientes. Para a determinação da concentração de estanho na resina foi assumido como único produto de calcinação o SnO_2 e através da relação entre o número de mols de estanho no óxido obtido e a massa de resina utilizada na análise pôde-se obter a concentração real de estanho presente na resina. As determinações gravimétricas foram realizadas em triplicata.

3.1.4 – Dopagem da resina de estanho com antimônio

A resina de estanho foi dopada com 2,0 % em mol de antimônio em relação ao número de mols de estanho presente na resina. A dopagem foi realizada dissolvendo-se Sb_2O_3 (Riedel-de Haën) na resina de estanho a temperatura de aproximadamente 60°C sob agitação constante e adição de algumas gotas de HNO_3 (MERCK) concentrado.

3.1.5 Preparação da solução de cloreto de irídio

A solução de cloreto de irídio foi obtida através do seguinte procedimento: Adicionou-se 1g de IrCl_3 hidratado (Aldrich) em 10 mL de HCl (MERCK) (1v:1v), em seguida, devido a insolubilidade do IrCl_3 , foram adicionadas cerca de 10 gotas de H_2O_2 30%. Após esta etapa, adicionou-se mais HCl (1v:1v) até um volume de aproximadamente 60 mL. Posteriormente, a solução foi concentrada por

aquecimento até a obtenção de um volume final de aproximadamente 20 mL. Após esta etapa obteve-se a solução precursora de cloreto de irídio utilizada para a preparação dos eletrodos.

3.1.6 Gravimetria da solução precursora de irídio

A determinação da concentração de irídio na solução precursora de cloreto de irídio foi realizada através de gravimetria. Um volume conhecido da solução foi submetido à calcinação a 550°C por 1 hora com fluxo de O₂ de 5 L min⁻¹, em seguida o produto da calcinação foi pesado e o procedimento repetido até a obtenção de massa constante. A massa de óxido de irídio obtido após este processo foi determinada. Pela relação do número de mols de irídio no óxido obtido e o volume de solução precursora utilizado pôde-se obter a concentração real de irídio presente na solução. As determinações gravimétricas foram realizadas em triplicata.

3.2 Preparação dos eletrodos Sn_(1-x)Ir_xO₂

Os suportes utilizados para o preparo dos eletrodos foram placas de titânio metálico com dimensões de 1 x 1 cm. As placas de Ti utilizadas como suporte foram previamente jateadas com granalha de aço e em seguida submetidas ao seguinte pré-tratamento:

1. Imersão em água em ebulição durante 30 min;
2. Ultrasonificação em isopropanol (Merck) durante 30 min para a eliminação de gordura e impurezas orgânicas;
3. Imersão em solução HCl (Merck) 20% (v) em ebulição durante 30 min;
4. Imersão em solução de ácido oxálico (Synth) 10% (m) em ebulição durante 20 min;

Para o preparo dos eletrodos Sn_(1-x)Ir_xO₂ (com x= 0; 0,01; 0,05; 0,1 e 0,3) misturou-se as soluções precursoras em proporções adequadas para se preparar as camadas de óxido nas composições nominais desejadas.

As misturas precursoras foram pinceladas sobre um suporte de Ti, o qual, após o pincelamento, é levado a uma estufa pré-aquecida a 100°C durante 5

minutos para evaporar o solvente. Após esta etapa, o suporte de Ti pincelado é calcinado a 550°C por 5 minutos. O pincelamento e posterior calcinação das soluções foram realizados repetidamente até a obtenção da massa de óxido desejada. Após atingir a massa, o eletrodo foi calcinado a 550°C por 1 hora.

A massa de óxido a ser depositada sobre o substrato foi calculada de modo a ser obtido um filme de espessura nominal de 2 µm. Dispondo-se da área geométrica do suporte, das densidades dos óxidos formados (SnO₂ e IrO₂) e da fração molar de cada óxido, pôde-se calcular a massa a ser depositada através da seguinte equação:

$$m = V [x_i \cdot d_i + x_{ii} \cdot d_{ii}],$$

onde, **m** é a massa a ser depositada, **V** é o volume do filme (área do suporte multiplicada pela espessura desejada), **i** e **ii** designam os respectivos óxidos, **x_i** e **x_{ii}** as suas respectivas frações molares e **d_i** e **d_{ii}** as suas respectivas densidades.

3.2.1 – Confecção final do eletrodo

Após a calcinação por 1h, a haste do substrato foi lixada para se retirar a camada de óxido de titânio formada durante o processo de calcinação. Após a remoção da camada de TiO₂, foram feitos os contatos elétricos através de um fio de cobre, o qual foi preso a haste do suporte através de solda-ponto. O suporte contendo a camada de óxidos e com os contatos elétricos já realizados foi, então, embutido em um tubo de vidro de modo que apenas a camada de óxidos ficasse exposta. Posteriormente, a extremidade do tubo foi vedada utilizando-se cola de silicone. A Figura 4 apresenta uma ilustração esquemática de um eletrodo.

Figura 4 – Representação esquemática de um eletrodo recém preparado.

Foram preparados pelo menos dois eletrodos de cada composição estudada, de modo que os dados eletroquímicos obtidos correspondem a uma média de diferentes eletrodos. Tal procedimento permite a obtenção de dados realmente representativos para cada composição, uma vez que discrepâncias específicas de algum eletrodo são facilmente detectadas por comparação.

3.3 – Equipamentos utilizados na caracterização física e química dos eletrodos

A composição e a morfologia da camada de óxido foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss DSM 940 acoplado a um microanalisador de raios-X Link Analytical QX 2000. A estrutura cristalina dos óxidos suportados em placas de titânio foi estudada por difração de raios-X (DRX) obtidos através de um difratômetro SIEMENS D5005 com radiação $\text{Cu(K}\alpha\text{)} = 1,5406 \text{ \AA}$, monocromador de grafite e equipado com um acessório de ângulo de incidência rasante.

3.4 - Equipamentos eletroquímicos

Todos os experimentos eletroquímicos foram feitos utilizando como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 (Merck) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou em HClO_4 (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando-se um potenciostato/galvanostato da Ecochemie modelo Autolab PGSTAT20 interfaceado a um microcomputador.

Foi utilizado como eletrodo de trabalho nos estudos eletroquímicos eletrodos de composição nominal $\text{Ti} / \text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ onde os valores de x são 0; 0,01; 0,05; 0,1 e 0,3, com 2 cm^2 de área geométrica.

3.4.1 – Condições utilizadas nos experimentos de eletrólise com célula convencional

Foi utilizada uma célula universal de 50 mL de capacidade (Figura 5). Como contra eletrodo utilizou-se um fio de platina com 0,5 mm de diâmetro e 10 cm de comprimento. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) colocado dentro de um compartimento do tipo Luggin contendo a solução de eletrólito suporte, foi utilizado como eletrodo de referência. Este sistema foi utilizado também para os experimentos de voltametria cíclica.

As eletrólises foram realizadas em 20 mL de soluções das moléculas orgânicas nas concentrações de 5 e 20 mmol L^{-1} em meio de H_2SO_4 (Merck) 0,5 mol L^{-1} , aplicando-se corrente constante de 100 mA cm^{-2} ou 20 mA cm^{-2} , mantendo-se a temperatura constante em 25°C . As soluções eletrolisadas foram mantidas sob constante agitação (com um agitador magnético) duram as eletrólises realizadas em célula convencional.

Figura 5 - Esquema da célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de caracterização eletroquímica e eletrólises.

3.4.2 – Condições utilizadas nos experimentos de eletrólise com célula do tipo Filtro-prensa

Os experimentos de eletrólises foram feitos utilizando como eletrólito de suporte uma solução de HClO_4 (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com um volume total de 100 mL) empregando-se um potenciostato/galvanostato da PAR mod. 362. A célula utilizada foi uma célula tipo Filtro-prensa com fluxo contínuo. Esta célula é composta de dois compartimentos, um contendo o eletrodo de trabalho (área útil geométrica de 14 cm^2) preparado com o mesmo procedimento descrito na seção 3.2 (exceto pelas dimensões do eletrodo) e outro contendo uma placa de aço inoxidável também com 14 cm^2 de área geométrica. A circulação destas soluções foi mantida por uma bomba peristáltica Masterflex[®]. Um controlador de rotação, conectado ao motor da bomba, foi usado para ajustar o fluxo desejado. Uma representação esquemática deste sistema pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática do sistema de eletrólise utilizando a célula do tipo Filtro-prensa. ET: Eletrodo de trabalho, CE: Contra eletrodo, ER: Eletrodo de referência, M: membrana. (1) Recipiente da solução do compartimento catódico e (2) Recipiente da solução do compartimento anódico.

3.4.3 – Análise dos produtos de eletrólise

A análise dos produtos formados durante a eletrólise foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em um equipamento da Shimadzu composto de uma central controladora do sistema mod. SCL-10Avp, uma bomba mod. LC-10Atvp acoplada a uma válvula controladora de fluxo de gradiente de baixa pressão mod. FCV-10ALvp, um forno de coluna (30 °C) mod. CTO-10ASvp e dois detectores dispostos em série: um detector UV-visível (210 nm) mod. SPD-10Avp e um refratômetro diferencial mod. RID-10A. Os cromatogramas foram registrados e integrados pelo software Class-vp. Foi utilizado como fase móvel uma solução de H_2SO_4 $3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com um fluxo de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e uma coluna da Bio Rad mod. HPX-87H(300 mm/7,8 mm).

Os gases formados durante a eletrólise foram coletados borbulhando-os em um frasco contendo NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, desta forma se houvesse formação de CO_2 durante a eletrólise ele seria convertido em CO_3^{2-} o que permite que ele seja quantificado por CLAE.

A Figura 7 apresenta os cromatogramas do etanol e dos possíveis intermediários e produtos de sua oxidação. Nestas figuras pode-se observar que o método utilizado foi adequado, uma vez que a uma boa separação entre os picos de cada composto permitindo assim acompanhar o consumo do etanol e a formação dos produtos de reação com o tempo de eletrólise.

Figura 7 - Cromatograma da mistura de ácido fórmico, ácido acético, acetaldeído e etanol em H_2O **(A)** e outro do carbonato de sódio em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ **(B)**. Condições: Coluna: da Bio Rad mod. HPX-87H(300 mm/7,8 mm), $T=30^\circ\text{C}$, Fase Móvel $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, Fluxo: $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, detector: índice de refração.

3.5 – Experimentos utilizando técnica de Infra-Vermelho por Refletância com Transformada de Fourier *in situ* (FTIR *in situ*)

A célula de Infra-Vermelho foi equipada com uma janela de CaF_2 e o eletrodo de trabalho colado em um tubo de vidro foi ajustado através do topo da célula (permitindo que ele seja pressionado contra a janela de CaF_2). Uma placa de carbono vítreo foi usada como contra eletrodo, e um ERH foi usado como referência. Na Figura 8 representação esquemática da célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de espectroscopia no Infra-Vermelho *in situ*.

Figura 8 - Célula eletroquímica e eletrodos empregados nos experimentos de espectroscopia no Infra-Vermelho *in situ*.

As medidas foram realizadas utilizando como eletrólito de suporte uma solução de HClO_4 (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e etanol ou acetaldeído (Merck) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O potencial da célula foi controlado com um potenciostato Wenking mod. LB 81 e um gerador de forma de onda Hi-tek, conectado a um registrador XY mod. BD 90. Um espectrômetro de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier da Bruker mod. IFS 66v foi modificado para uma reflexão do feixe com ângulo de incidência de 65° na superfície do eletrodo. Para remover interferência do CO_2 e da H_2O atmosférica, o caminho do feixe ficou sob vácuo durante o experimento. O

detector utilizado foi de HgCdTe refrigerado com N₂ líquido. A precisão do número de onda foi de 4 cm⁻¹.

Os eletrodos utilizados nos experimentos de Infra-Vermelho por Refletância foram basicamente preparados da mesma forma que os para as eletrólises, porém, a deposição do filme de óxido foi sobre uma placa de ouro polido. Foram dadas somente duas pinceladas da solução precursora, o suficiente para cobrir homogeneamente a superfície do disco de ouro (diâmetro de 8 mm) com um filme liso. Desta forma os eletrodos apresentaram uma boa refletividade.

Com a técnica de SPAIRS a refletividade do eletrodo foi registrada a cada 50 mV durante uma varredura voltamétrica a 1 mV s⁻¹ em potencial entre 400 e 1800 mV. Cada espectro é resultado da adição de 128 interferogramas. Os espectros finais foram normalizados como:

$$\Delta R/R = (R_{Ei} - R_{Eref}) / R_{Eref} \quad (1)$$

onde **R_{Ei}** é a refletividade registrada durante a varredura voltamétrica e **R_{Eref}** é a refletividade registrada no potencial de 400 mV (ERH) que foi usado como potencial de referência.

Com a técnica de SNIFTIRS o potencial do eletrodo de trabalho foi modulado entre dois valores de potencial (E_i e E_f) conforme um sinal de onda quadrada. Os espectros finais foram calculados como:

$$\Delta R/R = (R_{Ef} - R_{Ei}) / R_{Ei} \quad (2)$$

onde E_i é o potencial inicial e E_f o potencial final da modulação e ΔE = E_f - E_i = constante.

Para ambas as técnicas, uma banda negativa indica a produção de espécies e uma banda positiva indica o consumo de espécies na superfície do eletrodo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em eletrocatalise é de fundamental importância o conhecimento das características químicas e físicas do material para que se possa fazer uma correlação entre estes fatores e a atividade eletrocatalítica para a reação de interesse. Sendo assim, numa primeira etapa deste trabalho foram preparadas diferentes composições eletródicas e caracterizadas quanto as suas composições químicas, seus aspectos estruturais e morfológicos e seu comportamento eletroquímico. Em uma segunda etapa foi verificada a atividade eletrocatalítica destes eletrodos para a reação de oxidação do etanol e seus subprodutos, o acetaldeído e o ácido acético.

4.1 - Caracterização *ex situ*

4.1.1 - Análise da morfologia e composição dos eletrodos contendo SnO_2 e IrO_2 .

A introdução de IrO_2 no SnO_2 , formando as diferentes composições eletródicas, deve causar mudanças significativas em suas morfologias. Sendo assim, os filmes de óxido foram caracterizados quanto ao aspecto morfológico empregando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias foram obtidas para todas as concentrações de irídio e estanho utilizadas na preparação dos filmes.

Na Figuras 9 estão mostradas duas micrografias dos eletrodos contendo SnO_2 100% e $\text{Sn}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_2$, as quais possuem uma morfologia de “barro-rachado”. Este tipo de morfologia tem sido encontrada em trabalhos anteriores realizados

em nosso laboratório no preparo de eletrodos de óxidos de estanho obtidos por decomposição térmica dos precursores poliméricos [62]. A região dentro das rachaduras revela uma matriz altamente rugosa. Este aspecto morfológico, com trincas e rachaduras formando ilhas isoladas, surge como resultado de choque térmico e tensões mecânicas na camada de óxido durante o processo de calcinação o que confere ao eletrodo uma elevada área superficial [48].

Já na Figura 10 estão demonstradas as micrografias dos eletrodos contendo 5 e 10% de irídio na mistura dos óxidos. Nestas figuras podemos observar em algumas regiões trincas ou rachaduras e um aspecto “barro-rachado”, porém, com uma morfologia mais compacta predominando.

Na micrografia do eletrodo contendo 30% de irídio (Figura 11) o número de microrachaduras aumenta expressivamente, as ilhas isoladas pelas rachaduras tornam-se cada vez menores e a camada torna-se finamente dividida.

Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV com ampliações de 500 vezes dos eletrodos de composições nominais: (A) SnO_2 e (B) $\text{Sn}_{0,99}\text{Ir}_{0,01}\text{O}_2$.

Figura 10 – Micrografias obtidas por MEV com ampliações de 500 vezes dos eletrodos de composições nominais: (A) $\text{Sn}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{O}_2$ e (B) $\text{Sn}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$.

Figura 11 – Micrografia obtida por MEV com ampliação de 500 (A) e 2000 (B) vezes do eletrodo de composição nominal $\text{Sn}_{0,70}\text{Ir}_{0,30}\text{O}_2$.

A composição dos filmes de óxido foram determinadas a partir da análise qualitativa e semi-quantitativa dos espectros utilizando a técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) obtidos para todos os eletrodos de composição binária. Esta análise pode ser tomada como representativa da composição global da camada de óxido, uma vez que, foi realizada sobre uma área de 0,9mm X 0,9mm da superfície do eletrodo. Desta forma, em termos qualitativos, foi possível identificar

os picos referentes aos elementos irídio e estanho, conforme demonstra a Figura 12.

Analisando a Figura 12 pode-se observar também picos de titânio. É preciso mencionar que EDX não é uma técnica de análise de superfície, uma vez que ocorre uma penetração significativa da irradiação na amostra. A presença destes picos de titânio pode ser explicada em virtude da estrutura tipo barro rachado verificada por MEV, ou seja, esta intensidade deve ser devido ao feixe de incidência ter atingido a região das trincas onde o filme de óxido deve estar ausente ou presente com uma espessura muito fina. Outra hipótese provável descrita na literatura [63, 64] é o Ti ter sido incorporado na camada de óxido devido ao ataque do suporte metálico de Ti pela solução muito ácida (HCl 1:1) do precursor de Ir resultando em uma contaminação no filme com TiO_2 .

Figura 12 – Espectro de EDX representativo da composição global do eletrodo $\text{Ti/Sn}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$.

As porcentagens atômicas obtidas pelas análises de EDX estão demonstradas na Tabela I e foram próximas da composição nominal em todas as regiões, sugerindo a formação de uma camada bastante homogênea.

Tabela I: Comparação entre a composição nominal das camadas de óxidos contendo $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ e a composição real determinada por EDX.

Porcentagens Atômicas / % at			
Sn		Ir	
Nominal	Experimental	Nominal	Experimental
99	99,1	1	0,9
95	94,1	5	5,9
90	87,9	10	12,1
70	65,8	30	34,2

Também foi realizada MEV e análises pontuais EDX na seção transversal do eletrodo de composição $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$. Na Figura 13 pode ser observada a micrografia deste eletrodo em dois modos diferentes de aquisição: elétrons secundários na Fig.13-A e elétrons retro espalhados na Fig.13-B.

Para realizar esta análise o substrato de titânio com o filme de óxido previamente depositado, foi mergulhado em uma resina acrílica, e após sua secagem foi lixado e polido. Desta forma, a Figura 13 é constituída pela camada de óxido entre a resina acrílica e o substrato de titânio metálico.

Pode ser observado nesta micrografia que a camada de óxido é formada por partículas empacotadas em toda a sua espessura, e que a espessura real é de aproximadamente $20\mu\text{m}$.

Figura 13 – Micrografia obtida por MEV do corte transversal do eletrodo de composição nominal $\text{Sn}_{0,90}\text{Ir}_{0,10}\text{O}_2$ com ampliação de 1000 vezes. Elétrons Secundários (A) e Elétrons Retro-Espalhados (B).

Uma análise pontual de EDX (realizada sobre uma área de $0,94\mu\text{m} \times 0,94\mu\text{m}$ da superfície do eletrodo) em pontos distintos da seção transversal, permitiu obter a composição em regiões selecionadas (P1, região na superfície da camada; P2 região no centro da camada; P3, região próxima à base de Ti).

A Tabela II apresenta a média das porcentagens atômicas das análises pontuais da camada de óxido para o eletrodo de composição $\text{Sn}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ nos diferentes pontos analisados.

As porcentagens atômicas obtidas pelas análises de EDX (demonstradas na Tabela II) foram próximas da composição nominal em todas as regiões, sugerindo a formação de uma camada bastante homogênea. Diferentes misturas de óxidos tem sido relatada na literatura em sistemas como $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ [65], $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ [66], $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$ [55], $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{PtO}_x$ [63, 67, 68] onde foi comprovado (em alguns trabalhos utilizando a Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) que ocorre uma segregação do Ir na superfície da camada de óxido, sendo o Ir encontrado na superfície em maiores quantidades que a composição nominal. Este fenômeno que, em geral, está relacionado a diferenças na cinética de decomposição térmica dos componentes [48].

Esta segregação pode ser evitada utilizando o método de decomposição térmica de precursores poliméricos, provavelmente, devido aos metais que

constituem os óxidos permanecerem entre as cadeias poliméricas, evitando assim, a sua difusão até a superfície.

Tabela II: Resultados das análises pontuais da camada de óxido do eletrodo de composição $\text{Sn}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ determinada por EDX.

Porcentagens Atômicas / % at		
Região	Sn	Ir
P1	88,3	11,7
P2	88,7	11,3
P3	88,2	11,8

4.1.2 - Análise estrutural dos eletrodos contendo SnO_2 e IrO_2 .

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raio-X das várias composições dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. As linhas verticais nestas figuras indicam os padrões para IrO_2 , SnO_2 e TiO_2 . Observando-se os difratogramas pode-se comprovar através dos picos em 2θ igual a $26,6^\circ$ e $33,9^\circ$ (referentes aos planos 110 e 101 respectivamente) a presença de um material cristalino com fase rutilica (tetragonal) do SnO_2 e nos picos em 2θ igual a 28° e $34,7^\circ$ a presença de uma fase cristalina do IrO_2 . Pode-se observar também a diminuição na intensidade dos picos referentes ao SnO_2 com o aumento das quantidades IrO_2 na composição dos eletrodos. Houve, além de um alargamento, um deslocamento dos picos de SnO_2 para ângulos maiores comparado ao SnO_2 puro. Maiores ângulos, isto é, menores parâmetros de rede indicam a formação de solução sólida da mistura dos óxidos devido a contração da rede pela substituição de alguns átomos de Sn por átomos menores de Ir ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,069\text{nm}$ e $r_{\text{Ir}^{4+}} = 0,063\text{nm}$) com o aumento da quantidade de IrO_2 na mistura.

Não existe diagrama de fase destes óxidos disponível na literatura, porém, ambos os óxidos de irídio e estanho têm uma estrutura tetragonal, os raios iônicos dos dois metais diferem somente cerca de 8% e eles possuem a mesma valência, o que satisfaz a condição de formação de solução sólida por substituição [31].

Apesar dos difratogramas serem obtidos com um acessório de ângulo rasante em todos os difratogramas existe um sinal de Ti que é provavelmente proveniente do suporte metálico.

Figura 14 - Difratogramas de Raios-X das várias composições dos eletrodos de $\text{Ti/Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. A figura **B** é a ampliação do primeiro pico da figura **A**. Os traços verticais indicam os seguintes padrões: vermelho SnO_2 , verde IrO_2 e azul Ti°.

4.2 - Caracterização *in situ*

4.2.1 - Caracterização por Voltametria Cíclica

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada através da técnica voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de eletrólito suporte, 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄, em um intervalo de potencial de 0,4 a 1,4 V (ERH) a uma velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. Antes de realizar os estudos voltamétricos, os eletrodos foram submetidos a 30 ciclos de varredura de potenciais a uma velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹, com a finalidade hidratar os sítios superficiais. Esta hidratação é necessária para que os sítios de difícil acesso existentes em eletrodo recém preparado entre em contato com o eletrólito.

Na Figura 15 podemos observar os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Sn_(1-x)Ir_xO₂. O voltamograma cíclico do SnO₂ na Figura 15A, representado pela linha preta, não apresentou transições redox no intervalo de potenciais utilizado, mostrando um comportamento semelhante aos resultados obtidos para filmes preparados por outras técnicas [27, 28].

O voltamograma cíclico do eletrodo contendo 1% de IrO₂ na Figura 15A, representado pela linha vermelho, caracteriza-se por apresentar um par de picos redox em torno de 1,2 V (ERH).

A Figura 15B mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos com a mistura dos óxidos contendo 5, 10 e 30% de IrO₂, onde podemos observar um comportamento bem característico do óxido de irídio e que os picos redox são bastante discretos, contudo, isto é muito comum neste tipo eletrodo. Nestes voltamogramas cíclicos pode-se observar dois pares de picos redox, um em aproximadamente 0,8 e 1,1V (ERH) que se assemelham com os resultados encontrados na literatura [27, 34] para eletrodo Ti/IrO₂.

Oliveira-Sousa *et al.* [34] atribuiu o pico observado em 0,8V a transição redox Ir (III)/Ir (IV) e outro em aproximadamente 1,1V como sendo a transição Ir (IV)/Ir (VI), em eletrodo de Ti/IrO₂. Foi encontrado na literatura que a transição Ir (IV)/Ir (VI) ocorreria em um potencial de 1,35 V vs. ERH [33,35].

Outra possibilidade é que ambos os pares de picos estejam associados à transição Ir (III)/Ir (IV). Uma explicação para estes picos, seria que devido ao eletrodo possuir uma superfície muito rugosa, haveria uma distribuição do potencial em sua superfície e, conseqüentemente, ocorrendo um desdobramento da transição redox Ir (III)/Ir (IV) em dois pares de picos [69].

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos de todas as composições de eletrodo em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹.

Para se obter informações sobre a reversibilidade dos processos redox na Figura 16 está apresentado um gráfico da razão carga anódica / carga catódica, q_a/q_c , em função da composição dos eletrodos. As cargas voltamétricas anódicas

e/ou catódicas foram obtida por integração da parte anódica e/ou catódica da curva voltamétrica.

Figura 16 - Dependência da razão carga anódica / catódica, q_a/q_c , em função da composição dos eletrodos.

As razões carga anódica / catódica para as composições eletródicas são próximas de um. Este comportamento repete-se para todas as composições, sugerindo transições redox superficiais reversíveis para todos os eletrodos.

Os eletrodos foram preparados em duplicata para cada composição, e como podemos observar na Figura 17, onde estão demonstrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de mesma composição, existe uma mínima diferença entre as cargas voltamétricas dos eletrodos de mesma composição, indicando que o método empregado na preparação dos óxidos proporcionou o controle e a reprodutibilidade dos eletrodos.

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos de dois eletrodos contendo 30% de IrO_2 (os eletrodos A e B) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} .

4.2.2 - Área eletroquimicamente ativa

Através dos voltamogramas cíclicos das composições de eletrodo estudadas fica evidente um aumento na carga voltamétrica com o aumento da quantidade de IrO_2 na composição. A carga voltamétrica, tanto anódica como catódica, é um parâmetro que pode ser tomado como medida relativa da área eletroquimicamente ativa [70].

Uma outra forma de medida relativa da área eletroquimicamente ativa é a determinação através de valores de capacitância da dupla camada elétrica. Este método consiste em obter valores de corrente, em um dado potencial, em voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura. Este potencial deve estar em regiões do voltamograma cíclico, onde existe somente corrente capacitiva, ou seja, em regiões onde não ocorrem transições redox superficiais.

A partir dos coeficientes angulares das retas i_E vs. Velocidade de varredura, é possível obter a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dc} , e usá-las para avaliar as mudanças relativas de área em função da composição da camada de óxido.

Figura 18 - Gráfico de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura, obtida no potencial de 1,3 V (ERH), para todas as composições dos óxidos.

Contudo nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ não existe uma região puramente capacitiva. Isto se deve a alta rugosidade deste tipo de eletrodo, causando uma distribuição do potencial dos processos redox ao longo da superfície. Desta forma, a área superficial dos eletrodos foi determinada através de medidas de corrente em regiões do voltamograma cíclico onde os processos redox são menos pronunciados, ou seja, onde a uma menor contribuição da corrente faradáica, no potencial de 1,3 V (i_E). Este potencial se encontra em uma região entre o processo redox em 1,1V e a RDO, e deve ser considerada uma região pseudocapacitiva. As correntes pseudocapacitivas foram extraídas dos voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura variando de 2 a 200 mVs^{-1} e posteriormente foi feito um gráfico de corrente capacitiva vs. velocidade de varredura para todas as composições, o que pode ser observado na Figura 18.

Na Figura 19 esta apresentada a dependência da C_{dc} , determinada a partir da Figura 18, e da carga anódica (q_a) em função da composição, e pode ser observado que elas tem um comportamento muito semelhante.

Como a dependência da C_{dc} e da carga anódica, q_a , em função da composição, apresentaram um comportamento muito semelhante, pode-se dizer

que tanto C_{dc} quanto q_a podem ser utilizados como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa nos eletrodos investigados.

Figura 19 - Gráfico da capacitância da dupla camada elétrica e da carga anódica em função da % de IrO₂ na composição do eletrodo.

Apesar das micrografias (Fig. 10 e 9B) apresentarem uma morfologia mais compacta para os eletrodos contendo 5 e 10% de IrO₂ que para o contendo 1%, na Figura 19 a C_{dc} e q_a aumentam com o aumento de IrO₂ na composição do eletrodo. Esta aparente discordância de resultados pode ser explicada baseado em um trabalho sistemático de substituição de RuO₂ por SnO₂ desenvolvido por Ito *et al.* [29]. Estes autores caracterizaram morfologicamente eletrodos de SnO₂-RuO₂ através das técnicas de Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução. Os autores puderam observar que os eletrodos com altos conteúdos de rutênio apresentavam em sua microestrutura planos lisos, aos quais os autores chamaram de “macroscopicamente lisos”. Através das micrografias obtidas, os autores verificaram que estes planos são, na verdade, constituídos por partículas ultrafinas, da ordem de 30 nm de diâmetro e de 10 nm de altura, tais partículas conferem ao eletrodo elevada área eletroquimicamente ativa. Provavelmente, os eletrodos desenvolvidos no presente trabalho, apresentam uma microestrutura semelhante à dos eletrodos desenvolvidos por Ito *et al.* [29]. Assim, o aspecto liso e aparentemente mais

compacto observado nas micrografias dos eletrodos contendo 5 e 10% de IrO_2 , provavelmente, deve-se a partículas com dimensões bem menores que aquelas observadas no eletrodo contendo 1% de IrO_2 . Nas ampliações utilizadas nas micrografias, tais partículas são vistas como planos lisos. Assim, a possível diminuição do tamanho das partículas deve aumentar de maneira significativa a área eletroquimicamente ativa dos eletrodos com maiores porcentagens de Ir.

4.2.3 - Estudo da influência da adição de Ir aos eletrodos de SnO_2 para a Reação de Desprendimento de Oxigênio.

Com a finalidade de se estudar o comportamento dos eletrodos em regiões de potenciais mais anódicas foram registrados voltamogramas cíclicos entre 0,4 V (potencial inicial) e 1,8 a 3,0 V (potencial de inversão).

No gráfico da Figura 20 estão apresentados os voltamogramas cíclicos de 15 ciclos de um eletrodo Ti/SnO_2 entre 0,4 e 2,5 V. Neste experimento verificou-se que próximo ao potencial de inversão há um aumento da corrente atribuída ao início da reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Esta corrente diminui gradativamente com o número de ciclos, como pode-se observar após 15 ciclos. Após essa queda de corrente da RDO, o potencial de inversão do voltamograma cíclico foi aumentado para um valor mais anódico (3,0 V) e a corrente da RDO voltou a ter um aumento, e com sucessivos ciclos foi diminuindo novamente.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo Ti/SnO₂ em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹.

Segundo Correa-Lozano *et al.* [71], o mecanismo de desativação do eletrodo de SnO₂ pode ser explicado com relação ao mecanismo de formação de oxigênio. Este mecanismo envolveria um certo grau de não-estequiometria do SnO₂ (defeitos na rede cristalina com deficiência de oxigênio) que poderia ser escrito como SnO_(2-x). Estes defeitos no SnO₂ é que proporcionariam uma maior condutividade ao óxido, e conseqüentemente a perda destes defeitos o tornaria menos condutor levando a sua desativação.

Estes defeitos iniciais envolveriam uma grande concentração de defeitos estequiométricos, que levariam a formação de radicais hidroxilas adsorvidos ([•]OH).

Posteriormente ocorreria uma oxidação que acarretaria em um aumento da estequiometria do óxido em relação ao oxigênio.

A decomposição das espécies $\text{SnO}_{(2-x+y)}$ pode levar à formação de O_2 através da seguinte etapa abaixo, onde $\text{SnO}_{(2-x)}$ seria regenerado:

Entretanto, sob polarização anódica e/ou ciclagem entre RDH e RDO, poderia ocorrer a incorporação de oxigênio na superfície do filme de óxido, e conseqüentemente a perda dos defeitos, gerando SnO_2 , com o aumento progressivo do valor de y em relação a x . Neste caso o mecanismo para a RDO seria:

Além do eletrodo de SnO_2 , também nos eletrodos contendo as misturas dos óxidos houve uma queda da corrente da RDO, porém proporcionalmente menos acentuada. Isto pode ser devido a que os eletrodos contendo as misturas dos óxidos apresentam um comportamento característico do IrO_2 , o qual torna os eletrodos mais estáveis como pode ser visto nas Figuras 21 e 22.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 1% de IrO_2 em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} .

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos dos primeiros 15 ciclos do eletrodo contendo 30% de IrO_2 em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} .

Nos voltamogramas cíclicos pode-se observar também que o potencial de início da RDO é de aproximadamente $1,8 \text{ V}$ para o eletrodo de SnO_2 e de aproximadamente $1,4 \text{ V}$ para o eletrodo contendo IrO_2 . No caso do eletrodo de SnO_2 o potencial é bastante próximo ao potencial redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ (equação 6) e

para as composições contendo IrO_2 é próximo a formação de estados de oxidação superiores do Ir (equação 7).

Baseando-se nas discussões acima Correa-Losano *et al.* [71] propuseram um mecanismo generalizado para a RDO nos eletrodos de óxidos em meio ácido, que está esquematizado na Figura 23.

Figura 23 – Mecanismo da RDO em eletrodos de óxidos: (1) formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pela oxidação da água; (2) transferência do oxigênio do $\bullet\text{OH}$ para o retículo do óxido (formação de um sítio com estado de oxidação superior); (3) RDO por oxidação eletroquímica das espécies $\bullet\text{OH}$; (4) RDO por decomposição química dos sítio com estado de oxidação superior [71].

Em um primeiro passo radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) são adsorvidos.

No caso de óxidos “não ativos” os radicais hidroxilas adsorvidos fracamente são oxidados para formar O_2 , pelo então chamado mecanismo do peróxido (peróxido de hidrogênio é provavelmente um intermediário):

Aparentemente o eletrodo de SnO_2 quando polarizado anodicamente, a RDO ocorre através das equações (8)-(9).

Para os óxidos “ativos” (óxido de metais nobres como RuO_2 e IrO_2), os quais são cataliticamente ativos para a RDO, os radicais hidroxilas podem ser estabilizados pela interação com o cátion metálico no retículo do óxido, causando um aumento do seu estado de oxidação:

A decomposição desta espécie instável da origem ao O_2 :

É conhecido que o Ir é um material catalítico para a RDO, por isso, o potencial para esta reação é cada vez menos positivo com o aumento da concentração de Ir na mistura. A Figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de todas as composições utilizadas até o potencial final de 1,8 V (ERH). Nesta figura é possível observar a diferença do efeito catalítico para a RDO em função da composição, o qual aumenta com o aumento da concentração de IrO_2 na mistura dos óxidos.

Deve-se destacar que quanto maior a composição de IrO_2 nos eletrodos, maior é a carga voltamétrica obtida, o que indica que os eletrodos mais ricos em Ir apresentam área eletroquimicamente ativa maior. Assim, ao se comparar eletrodos com diferentes composições através de valores de densidades de

corrente em um determinado potencial, estará sendo avaliada uma soma dos efeitos catalítico e de área eletroquimicamente ativa.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo de 0 a 30% de IrO_2 na mistura dos óxidos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} .

Na Figura 25 está apresentado um gráfico da densidade de corrente e densidade de corrente dividida pela carga voltamétrica em função da concentração de IrO_2 . As densidades de corrente foram extraídas dos voltamogramas da figura anterior no potencial de $1,7 \text{ V}$ (ERH). As cargas voltamétricas utilizadas para normalizar a corrente em $1,7 \text{ V}$ foram determinadas a partir dos voltamogramas cíclicos com varredura de potenciais entre $0,4$ e $1,4 \text{ V}$ (ERH) a 20 mV s^{-1} para cada composição. Esta normalização foi realizada para eliminar a contribuição da área de cada eletrodo na densidade de corrente.

Nesta figura fica mais visível a dependência da densidade de corrente para a RDO em função da composição do eletrodo. Além disso pode-se observar que a densidade de corrente dividida pela carga voltamétrica de cada eletrodo também aumenta com a concentração de IrO_2 , sugerindo que há um aumento catalítico para a RDO com a adição de irídio na composição, independentemente da área real de cada eletrodo.

Figura 25 - Gráfico da densidade de corrente (i) e densidade de corrente dividida pela carga voltamétrica em função da concentração de IrO₂. As correntes foram extraídas da Fig.24 em um potencial de 1,7 V (ERH). As cargas utilizadas na divisão são dos voltamogramas com varredura de potenciais entre 0,4 e 1,4 a 20mV s⁻¹ para cada respectiva composição.

4.2.4 - Estudo da estabilidade eletroquímica dos eletrodos de Sn_(1-x)Ir_xO₂

Os eletrodos de SnO₂ normalmente possuem um baixo tempo de vida útil, quando estão operando na RDO, o que inviabiliza a sua aplicação na oxidação de moléculas orgânicas. Em estudos de tempo de vida útil de eletrodos de Ti/SnO₂ encontrados na literatura obtiveram tempos de 5 a 9 horas com corrente de 10 mA cm⁻² [28] e 4 horas com corrente de 100 mA cm⁻² [27], porém, nestes trabalhos os eletrodos foram preparados pelo método de “spray-pyrolysis”.

Em um outro trabalho realizado por Rodrigues [62], o qual utilizou o mesmo método de preparação dos eletrodos utilizado neste trabalho, encontrou tempos de vida útil da ordem de alguns segundos.

Desta forma neste trabalho nem o estudo de estabilidade e nem a oxidação das moléculas orgânicas foram realizados com o eletrodo de SnO₂.

O estudo da estabilidade eletroquímica dos eletrodos Sn_(1-x)Ir_xO₂ foi realizado utilizando a técnica de cronopotenciometria em meio de uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Foi aplicada uma densidade de corrente constante de

100 mA cm⁻² por um período de 100 horas ou até que o potencial atingisse 6 V vs. ERH. Sob estas condições os eletrodos operam como ânodo na reação de desprendimento de oxigênio. No potencial de 6 V, assume-se que a camada de óxido foi completamente desativada, sendo que o tempo necessário para atingir este potencial foi definido como o tempo de vida útil do eletrodo.

Os eletrodos constituídos por filmes de óxidos do tipo ADE normalmente se desativam devido a formação de uma intercamada isolante de TiO₂ entre o suporte metálico e a camada de óxido ou devido a um desgaste da própria camada, seja por dissolução (corrosão) ou desgaste mecânico (erosão). No caso da formação da intercamada isolante observa-se normalmente que o potencial permanece constante com o tempo, sofrendo posteriormente um brusco aumento. Além disso, o aspecto voltamétrico após o eletrodo ter atingido 6 V é completamente distorcido com uma grande resistividade e uma inibição dos processos redox. Quando há um desgaste da camada de óxido é observada uma diminuição gradual da carga voltamétrica com o tempo de eletrólise.

A Figura 26 apresenta as curvas cronopotenciométricas para as diversas composições estudadas. Nesta figura é possível observar que as curvas apresentam um aumento contínuo do potencial com o tempo, com exceção do eletrodo contendo 30% de IrO₂ em que o potencial permanece constante após 100 horas de experimento, mostrando ter uma estabilidade muito superior que a dos outros eletrodos.

Apesar do IrO₂ possuir uma grande estabilidade anódica e uma estrutura isomorfa com o SnO₂ e com o TiO₂, nos eletrodos com misturas de 1 a 10% de IrO₂ não houve um aumento no tempo de vida útil do eletrodo com o aumento da quantidade IrO₂ presente no eletrodo.

Figura 26 – Curvas cronopotenciométricas obtidas em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e corrente constante de 100 mA cm^{-2} .

Os eletrodos contendo 1 e 10 % de irídio sofreram desativação em tempos muito próximos (60 e 67 horas respectivamente) quando submetidos a corrente constante. Apesar desta desativação em tempos muito próximos pode-se observar na curva para o eletrodo contendo 1% de irídio que o potencial inicial é menor que para o eletrodo contendo 10% de irídio. Além disso, nas trinta horas iniciais o eletrodo contendo 1% de irídio apresenta um pequeno aumento de potencial (aproximadamente 2,9 V em $t=30$ horas), enquanto que o eletrodo contendo 10% de irídio apresenta um aumento mais rápido de potencial (aproximadamente 4,4 V em $t=30$ horas). Este comportamento demonstra a possibilidade da mudança de mecanismo de desativação dos eletrodos. Os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos contendo 1 e 10% de irídio também apontam para uma diferença entre os mecanismos de desativação.

A Figura 27 apresenta a evolução dos voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 1% de irídio durante o experimento de tempo de vida útil do eletrodo. É possível observar que entre o voltamograma inicial e o voltamograma após o eletrodo ter atingido 6 V há uma pequena diminuição da corrente de pico do processo redox, porém este processo continua reversível sem deslocamento dos processos em comparação com o voltamograma cíclico inicial.

Figura 27 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 1% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria.

A Figura 28 apresenta a evolução dos voltamogramas cíclicos durante o experimento de tempo de vida útil do eletrodo contendo 10% de irídio. Neste caso é possível observar que entre o voltamograma inicial, os voltamogramas no decorrer da cronopotenciometria e após o eletrodo ter atingido 6 V há um deslocamento gradativo do pico anódico em 1,1 V para potenciais mais positivos e do pico catódico em 1,1 V para potenciais menos positivos.

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 10% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria.

Este comportamento diferente entre as duas composições pode estar relacionado com a formação de diferentes fases cristalinas nas duas composições como discutido na sessão 4.1.2.

No caso do eletrodo contendo 1% de irídio pode estar presente uma única fase cristalina (solução sólida) devido à baixa concentração de irídio na mistura; no entanto, para composições com maior porcentagem de irídio, pode ocorrer a formação de pelo menos duas fases - uma solução sólida de SnO_2 e IrO_2 e, outra, de IrO_2 puro. A condutividade em filmes de óxido de estanho é atribuída a existência de vacâncias de oxigênio devido a não-estequiometria dos filmes [71]. Em eletrodos com composição de irídio de 1%, a condutividade do filme poderia ser atribuída principalmente a este mecanismo. Em eletrodos contendo 10% ou mais de irídio, deve ocorrer a formação de uma segunda fase rica em IrO_2 , a condutividade pode ser atribuída principalmente a formação de “ilhotas” compostas de óxido de irídio puro que poderiam apresentar duas disposições possíveis: i) estas ilhotas estariam separadas umas das outras ou, ii) estariam agrupadas formando um caminho contínuo que permitiria o fluxo de corrente elétrica e, conseqüentemente, o aumento da condutividade.

A Figura 29 representa um esquema do mecanismo de interação entre os grãos, responsável pela condutividade de sistemas ricos em óxidos que apresentam condutividade metálica (por exemplo IrO_2 ou RuO_2). Na verdade, provavelmente não há um contato elétrico entre os grãos, e estes se encontram semiisolados da matriz (solução sólida) devido a separação de fases. O mecanismo de condução provavelmente ocorre pelo tunelamento de elétrons através do intervalo entre dois grãos [70]. Quanto maior este intervalo maior a resistência a passagem de corrente elétrica. Assim, eletrodos mais compactos seriam melhores condutores que eletrodos de alta área superficial.

Figura 29 – Representação esquemática do mecanismo de interação entre grãos, responsável pela condutividade em sistemas do tipo $(\text{Ti})\text{IrO}_2$ e $(\text{Ti})\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$. **(1)** Grão do óxido condutor; **(2)** Matriz de SnO_2 ; **(3)** “Caminho” da condução eletrônica para composições com no mínimo de 30% do óxido condutor metálico (IrO_2); **(4)** “Caminho” da condução eletrônica para composições inferiores a 30% do óxido condutor metálico (IrO_2) [70].

Contudo, como pode ser observado na Figura 26, o tempo de vida útil diminui quando a quantidade de IrO_2 passa de 1 para 5% e volta a aumentar para o eletrodo contendo 10% de IrO_2 .

Aparentemente para eletrodos contendo apenas 1% de IrO_2 a desativação da camada se dá provavelmente porque o óxido de estanho vai se tornando mais estequiométrico com a aplicação de corrente anódica e conseqüente diminuição da condutividade da solução sólida. Este comportamento é atribuído a eletrodos

de SnO_2 e deve ser o mecanismo principal da desativação de eletrodos contendo 1% de irídio [71].

Para os eletrodos contendo 10% de irídio o mecanismo de desativação deve estar relacionado principalmente ao crescimento da intercamada de TiO_2 que possui uma alta resistividade. O aumento da resistência fica evidente ao analisarmos, na Figura 28, o deslocamento gradativo dos picos ocorrido durante o experimento de tempo de vida útil.

O eletrodo contendo 5% de irídio apresentou menor tempo de vida útil dentre as composições estudadas. Este comportamento se deve aos mesmos fatores que apresenta o eletrodo de 10% de irídio (como pode ser observado nos voltamogramas cíclicos da Figura 30), contudo seu menor tempo de vida útil é causado pelo crescimento mais rápido da camada de TiO_2 .

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 5% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria.

O eletrodo contendo 30% de irídio após 100 horas apresentou potencial igual a 1,9 V. Este resultado mostra que esta composição de eletrodo é muito estável nas condições experimentais empregadas. Uma possível explicação para este comportamento é que a quantidade mínima de IrO_2 necessária na composição do eletrodo, para que as ilhotas estejam agrupadas formando um caminho contínuo para o fluxo de corrente, seria em torno de 30%.

Na Figura 31 estão apresentados os voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 30% de óxido de irídio. Nesta figura pode-se observar que os processos redox permanecem reversíveis durante todo o experimento. A única mudança é um aumento da carga voltamétrica entre cada etapa dos experimentos de cronopotenciometria que, neste caso, deve-se a uma maior hidratação dos sítios internos do eletrodo.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 30% do óxido de irídio em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . Os Voltamogramas cíclicos foram obtidos antes, durante e após o experimento de cronopotenciometria.

4.3 - Estudo da atividade eletrocatalítica para a oxidação das moléculas orgânicas

Após a caracterização dos eletrodos foi investigada a atividade eletrocatalítica dos mesmos na presença das moléculas orgânicas (etanol, acetaldeído e ácido acético).

Primeiramente, foi realizado o estudo utilizando o ácido acético. A importância em se verificar a atividade catalítica para a eletrooxidação do ácido acético se dá devido a dificuldade em se converter o etanol a CO_2 quando o caminho reacional envolve a formação deste intermediários. O ácido acético é dificilmente degradado a CO_2 impedindo a oxidação completa do etanol.

Outro intermediário possível de ser formado durante a oxidação do etanol é o acetaldeído, daí então, a importância em se verificar o comportamento dos eletrodos na presença desta molécula.

Após o estudo das moléculas acima, foi verificada a atividade catalítica para a eletrooxidação do etanol.

4.3.1 - Estudo da eletrooxidação de ácido acético

Apesar do ácido acético ser conhecido como uma molécula refratária, ou seja, difícil de ser oxidada mesmo em condições de fluido supercrítico [72, 73], foi realizada experimentos com esta molécula por ela ser um subproduto da eletrooxidação do etanol e também para avaliar o comportamento dos eletrodos na presença desta molécula. Foram realizados experimentos de voltametria cíclica e eletrólise a corrente constante.

Na Figura 32 estão demonstrados os voltamogramas cíclicos de todas as composições de eletrodo em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de ácido acético 0,1 mol L⁻¹.

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} na presença e ausência de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodos contendo: (A) 1% de IrO_2 , (B) 5% de IrO_2 , (C) 10% de IrO_2 , e (D) 30% de IrO_2 .

Nestas figuras pode-se observar que a adição de ácido acético nas soluções de eletrólitos de suporte provocou uma diminuição da corrente associada a RDO. Pode-se observar ainda que os eletrodos com as menores porcentagens de IrO_2 apresentaram uma pequena diferença na reação de desprendimento oxigênio na presença e na ausência do ácido acético, enquanto que os eletrodos maiores porcentagens de IrO_2 apresentaram uma diferença mais acentuada.

Uma explicação para esta maior inibição da RDO na presença do ácido acético com os eletrodos contendo maiores porcentagens de IrO_2 é que estes eletrodos são mais eletrocatalíticos para a RDO, fornecendo maiores correntes em um dado potencial que os eletrodos com menores porcentagens de IrO_2 , o que torna a inibição mais efetiva nestes eletrodos.

Foram realizados experimentos de eletrólise com soluções contendo ácido acético 5 mmol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ para verificarmos a possibilidade de oxidações desta espécie a dióxido de carbono. Foram realizados experimentos com todos os eletrodos aplicando-se densidades de corrente de 100 mA cm⁻². Os resultados das análises por CLAE mostraram que não ocorre a referida reação nestas condições, ou seja, não houve nenhuma redução na concentração dos íons acetatos em nenhuma das composições dos eletrodos.

4.3.2 - Estudo da eletrooxidação de acetaldeído

Assim como o ácido acético, a eletrooxidação do acetaldeído foi estudada por ser um subproduto da eletrooxidação do etanol. Antes dos experimentos de eletrólise a corrente constante, a eletrooxidação do acetaldeído com eletrodos de Sn_(1-x)Ir_xO₂ foi realizada em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Como discutido na sessão 4.2.3, o aumento da quantidade de IrO₂ provoca um deslocamento do potencial de início da RDO, logo, para os eletrodos contendo maiores quantidades de IrO₂ a corrente de oxidação do acetaldeído ocorre mais próximo a RDO, podendo até ocorrer sobreposição dos processos.

Na Figura 33A estão mostrados os voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 1% de IrO₂ em meio de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de acetaldeído 0,1 mol L⁻¹. Nesta figura pode-se observar o pico de oxidação do acetaldeído em 1,38 V (ERH), que é inferior ao potencial da RDO, a qual tem início em 1,6 V (ERH), isso pode fazer com que esta composição de eletrodo apresente uma maior eficiência de corrente durante as eletrólises.

Nas Figuras 33 B, C e D estão demonstrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo maiores quantidades de IrO₂ em presença e ausência do acetaldeído. Para o eletrodo contendo 5% de IrO₂ (Figura 33B) o pico de oxidação do acetaldeído não é bem definido como no caso anterior, ou seja, a oxidação do acetaldeído está ocorrendo juntamente com a RDO. O mesmo ocorre para o eletrodo contendo 10% de IrO₂ (Figura 33C) e para o eletrodo contendo 30% de IrO₂ (Figura 33D), sendo que para este eletrodo não se observa pico de oxidação, ocorre somente um aumento na carga do voltamograma cíclico próximo a RDO.

Figura 33 - Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} na presença e ausência do acetaldeído $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos contendo: (A) 1 % de IrO_2 , (B) 5 % de IrO_2 , (C) 10 % de IrO_2 e (D) 30 % de IrO_2 .

Para os valores de densidade de carga referentes aos processos de oxidação do acetaldeído foi feita a subtração dos voltamogramas cíclicos em presença do acetaldeído dos voltamogramas cíclicos somente em eletrólito de suporte. Assim, o pico de oxidação foi facilmente identificado podendo-se obter informações mais precisas sobre a densidade de carga e densidade de corrente de oxidação do acetaldeído para cada composição eletródica. As cargas de oxidação do acetaldeído foram obtidas pela subtração da parte anódica dos voltamogramas cíclicos na presença e na ausência do acetaldeído entre os potenciais de 1,2 e 1,7 V para os eletrodos contendo 1, 5, e 10% de IrO_2 e entre 1,2 e 1,58 V para o eletrodo contendo 30% de IrO_2 .

Os valores de densidade de carga de oxidação (q_{oxi}) extraídos dos voltamogramas cíclicos estão demonstrados na Figura 34 em função da quantidade de IrO_2 . Também está demonstrada nesta figura a densidade de carga de oxidação normalizada pela carga anódica (q_a) em função da quantidade de IrO_2 . A carga anódica utilizada para normalizar a carga de oxidação foi

determinada a partir dos voltamogramas cíclicos com varredura de potenciais entre 0,4 e 1,4 V (ERH) a 20mV s^{-1} para cada composição.

Figura 34 - Gráfico da densidade de carga de pico da eletrooxidação do acetaldeído (q_{oxi}) e q_{oxi}/q_a em função da quantidade de IrO₂ contida no eletrodo.

Pode-se observar que quanto maior a quantidade de IrO₂ na composição do eletrodo maior é a carga de oxidação do acetaldeído, portanto, o eletrodo contendo 30% de IrO₂ é o que possui a maior atividade global. Contudo, quanto maior a quantidade de IrO₂ maior é a área real dos eletrodos, como pode ser observado no estudo da área eletroquimicamente ativa representada pela carga da dupla camada elétrica (q_a e q_c). Portanto, normalizando-se os valores das densidades de cargas relacionadas a eletrooxidação do acetaldeído pela carga q_a e fazendo-se um gráfico das cargas normalizadas em função da quantidade de IrO₂ obtém-se valores relacionados à atividade intrínseca dos eletrodos, ou seja, valores independentes da área real do eletrodo. A curva da q_{oxi}/q_a , mostra que o eletrodo com maior atividade intrínseca para a eletrooxidação do acetaldeído é o eletrodo contendo 10% de IrO₂.

Foram realizados também experimentos de eletrólises com soluções contendo 5 mM acetaldeído em eletrólito de suporte com todos os eletrodos a uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} . A Figura 35 apresenta um gráfico do consumo do acetaldeído e outro com a formação do ácido acético formado em função do tempo de eletrólise. Na Figura 35B, a porcentagem de formação do ácido acético é relativa ao acetaldeído consumido, ou seja, a seletividade para a formação do ácido acético.

Figura 35 - Gráficos do consumo do acetaldeído (A), seletividade para a formação do ácido acético (B) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de acetaldeído = 5 mmol L⁻¹, corrente aplicada = 20 mA cm⁻².

Como pode ser visto na Figura 35, o acetaldeído é oxidado sobre todos os eletrodos e o seu consumo nesta condição pode ser completo, ou quase, para os eletrodos contendo 5 e 10% de IrO₂ num tempo de 4 horas de eletrólise. Os produtos

identificados foram o ácido acético e o dióxido de carbono. O balanço de massa foi inferior a 70%, isso se deve provavelmente pela perda de acetaldeído por evaporação e perda de CO_2 no sistema de coleta deste gás. Os resultados finais das eletrólises estão apresentados na Tabela III.

Tabela III: Porcentagem de acetaldeído consumido e de produtos formados após 300 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de acetaldeído = 5 mM, corrente aplicada = 20 mA cm^{-2} .

% IrO ₂	Acetaldeído	Ácido Acético	CO ₂	
	Consumido	Formado	Formado	
	(%)	(%)*	(%)* ^a	(%)**
1	85,8	30,0	13,2	70
5	100	48,6	14,0	51,4
10	100	55,2	14,3	44,8
30	94,8	44,5	18,1	55,5

* Relativo ao acetaldeído consumido.

^a detectado por CLAE

** Estimado pela diferença entre acetaldeído consumido e ácido acético formado

O eletrodo contendo a maior concentração de SnO₂ foi o que apresentou o menor rendimento para a reação de oxidação do acetaldeído, porém, foi o que apresentou a menor seletividade para a formação de ácido acético. Os eletrodos contendo 5 e 10% de IrO₂ apresentaram maior velocidade de consumo de acetaldeído formando preferencialmente ácido acético.

No entanto, para o eletrodo contendo 30% de IrO₂, foi observada também uma velocidade de consumo de acetaldeído relativamente alta, porém, com menor seletividade para a formação de ácido acético e maior para a formação de CO₂ em relação aos eletrodos contendo 5 e 10% de IrO₂. Neste caso houve um desvio da tendência de que quanto maior a quantidade de IrO₂ na composição do eletrodo, maior a seletividade para formação de ácido acético e menor para a formação de CO₂.

4.3.3. Estudo da eletrooxidação de etanol

Antes dos experimentos de eletrólise a corrente constante, a eletrooxidação de etanol com eletrodos de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ foi realizada em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando a técnica de voltametria cíclica, a qual permitiu verificar a reatividade dos eletrodos.

Na Figura 36A estão mostrados os voltamogramas cíclicos do eletrodo contendo 1% de IrO_2 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha preta) e em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha). Nesta figura pode-se observar o pico de oxidação de etanol em $1,5 \text{ V}$ (ERH), que é inferior ao potencial da RDO, a qual tem início em $1,7 \text{ V}$ (ERH).

Como já foi comentado anteriormente, o aumento da quantidade de IrO_2 provoca um deslocamento da RDO, logo, para os eletrodos contendo maiores quantidades de IrO_2 o pico de oxidação de etanol ocorre mais próximo a RDO, podendo até ocorrer sobreposição com o pico de oxidação de etanol.

Nas Figuras 36B, C e D estão demonstrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos contendo maiores quantidades de IrO_2 em presença e ausência de etanol. Para o eletrodo contendo 5% de IrO_2 (Figura 36B) a RDO tem início em $1,6 \text{ V}$ (ERH), ou seja, juntamente com a oxidação do etanol. O mesmo ocorre para o eletrodo contendo 10% de IrO_2 (Figura 36C) e para o eletrodo contendo 30% de IrO_2 (Figura 36D), sendo que para este eletrodo não se observa pico de oxidação, ocorre somente um aumento na carga do voltamograma cíclico próximo a RDO.

Figura 36 - Voltamogramas cíclicos em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} na presença e ausência de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos contendo: (A) 1 % de IrO_2 , (B) 5 % de IrO_2 , (C) 10 % de IrO_2 e (D) 30 % de IrO_2 .

Para melhor visualização e identificação dos processos de oxidação de etanol em meio ácido foi feita a subtração dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ em eletrólito suporte dos voltamogramas contendo também o etanol. Assim, o pico de oxidação foi facilmente identificado podendo-se obter informações mais precisas sobre a densidade de carga e densidade de corrente de oxidação de etanol para composição eletródica.

Na Figura 37 está demonstrada a porção anódica dos voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol subtraídos dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos em eletrólito suporte, para cada composição eletródica. O eletrodo contendo 30% de IrO_2 apresentou maiores densidades de corrente de oxidação

comparados às outras composições. Os eletrodos contendo 1 e 5% de IrO_2 também apresentaram valores significativos de densidades de corrente de oxidação os quais são mais facilmente visualizadas no gráfico inserido na Figura 37.

Figura 37 - Curva da porção anódica dos voltamogramas cíclicos da oxidação de etanol subtraídos dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos em eletrólito suporte, para os eletrodos contendo 1%, 5%, 10% e 30% de IrO_2 .

Os valores de densidade de carga (q_{oxi}) extraídos dos voltamogramas cíclicos estão demonstrados na Figura 38 em função da quantidade de IrO_2 . Também está demonstrada nesta figura a densidade de carga normalizada pela carga anódica (q_a) em função da quantidade de IrO_2 . As cargas voltamétricas utilizadas para normalizar as cargas de oxidação foram determinadas a partir dos voltamogramas cíclicos com varredura de potenciais entre 0,4 e 1,4 V (ERH) a 20mV s^{-1} para cada composição. As cargas de oxidação do etanol foram obtidas integrando as curvas da Figura 37 entre os potenciais de 1,2 e 1,7 V.

Figura 38 - Gráfico da densidade de carga de pico da eletrooxidação do etanol (q_{oxi}) e q_{oxi}/q_a em função da quantidade de IrO₂ contida no eletrodo.

Como podemos observar o maior valor de densidade de carga é obtido pelo eletrodo contendo 30% de IrO₂, que é o que possui a maior atividade global. Contudo, ao se analisar a curva da q_{oxi}/q_a o eletrodo com maior atividade é o que contem 10% de IrO₂, que mostra ser o eletrodo com maior atividade intrínseca.

Os dados atividade intrínseca (q_{oxi}/q_a) mostram que há um aumento da atividade dos eletrodos aumentando-se a concentração de IrO₂ de 1 até 10% e que a atividade decai para o eletrodo contendo 30% de IrO₂. Estes resultados demonstram que o consumo do etanol é favorecido pela presença de IrO₂. Além disso, a diminuição da atividade intrínseca para concentrações de IrO₂ de 30% pode significar que nem toda a área do eletrodo estaria acessível para a eletrooxidação do etanol. Este comportamento demonstra que os eletrodos devem apresentar poros ou trincas pequenas que não contribuiriam como área efetiva para a eletrooxidação do etanol.

O comportamento apresentado na Fig. 38 coincide com o observado para a eletrooxidação do acetaldeído (Fig. 34) o que comprova que o eletrodo contendo 10% de IrO₂ se trata de uma composição com a maior atividade intrínseca para oxidação destas moléculas.

Para verificar a eficiência eletrocatalítica dos eletrodos de Sn_(1-x)Ir_xO₂ para a oxidação de etanol foram realizados experimentos de eletrólise a corrente constante (100 mA cm⁻²) por um período de 4 horas. Durante este período foram

retiradas alíquotas para análise do consumo de etanol e dos produtos de oxidação, o que foi feito por meio de CLAE.

As Figuras 39, 40 e 41 apresentam os cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise realizadas com os eletrodos contendo 1 e 30% de irídio. Nestas figuras pode-se observar o consumo do etanol e a formação dos produtos com o tempo de eletrólise.

Figura 39 – Ampliação dos cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise com eletrodo contendo 1% de irídio realizada a 100 mA cm^{-2} . Condições: Coluna: da Bio Rad mod. HPX-87H(300 mm/7,8 mm), $T=30^\circ\text{C}$, Fase Móvel H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, Fluxo: $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, detector: índice de refração. Os picos são referentes ao (1) ácido acético, (2) acetaldeído e (3) etanol.

Figura 40 – Ampliação dos cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise com eletrodo contendo 30% de irídio realizada a 100 mA cm^{-2} . Condições: Coluna: da Bio Rad mod. HPX-87H(300 mm/7,8 mm), $T=30^\circ\text{C}$, Fase Móvel H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, Fluxo: $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, detector: índice de refração. Os picos são referentes ao (1) ácido acético e (2) etanol.

Figura 41 – Ampliação dos cromatogramas obtidos em diferentes tempos de eletrólise com eletrodo contendo 30% de irídio realizada a 100 mA cm^{-2} . Condições: Coluna: da Bio Rad mod. HPX-87H(300 mm/7,8 mm), $T=30^\circ\text{C}$, Fase Móvel H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, Fluxo: $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, detector: U.V. $\lambda = 210 \text{ nm}$. O pico é referente a formação de ácido acético.

Na Figura 42 está demonstrado o consumo de etanol e formação de ácido acético em função do tempo de eletrólise para todas as composições eletródicas. Todos os eletrodos apresentaram comportamento semelhante para o consumo de etanol, entretanto, pode-se observar nesta figura que há uma menor velocidade na formação de ácido acético para o eletrodo contendo 1% de IrO_2 em relação às outras composições.

Figura 42 - Gráficos do consumo de etanol (A) e formação de ácido acético (B) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mmol L^{-1} , corrente aplicada = 100 mA cm^{-2} .

Além do ácido acético, foi quantificado acetaldeído como produto na eletrólise com o eletrodo contendo 1% IrO₂. A concentração de CO₂ formado foi muito inferior a esperada, então ela foi estimada pela diferença entre o etanol consumido e acetaldeído e ácido acético formados considerando um balanço de massa de 100%.

Na Tabela IV pode-se observar que houve um consumo acentuado de etanol, que ficou entre 60 e 82% para os eletrodos contendo 1 e 5% de IrO₂ respectivamente. Uma outra observação é que os eletrodos contendo 10 e 30% de IrO₂ oxidam etanol preferencialmente a ácido acético, enquanto que os eletrodos de 1 e 5 % de IrO₂ apresentaram menores porcentagens de formação de ácido acético e ocorre a formação de CO₂ em maior quantidade (valor estimado). Este comportamento pode ser atribuído a presença do SnO₂ em maiores quantidades na superfície dos eletrodos, o qual favorece a oxidação de espécies orgânicas até CO₂ [23].

Tabela IV: Tabela das concentrações e rendimento do consumo de etanol e formação dos reagentes após 240 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mM, corrente aplicada = 100 mA cm⁻².

% IrO ₂	Etanol		Ácido Acético		Acetaldeído		CO ₂	
	Consumido		Formado		Formado		Formado**	
	[] / mM	%	[] / mM	(%)*	[] / mM	(%)*	[] / mM	(%)
1	3	60	1,40	46,7	0,21	7,0	2,78	46,3
5	4,1	82	2,47	60,2	0	0	3,26	39,8
10	3,9	78	2,90	74,4	0	0	2,00	25,6
30	3,4	68	2,50	73,5	0	0	1,80	26,5

* Relativo ao etanol consumido.

** Estimado pela diferença entre etanol consumido e ácido acético e acetaldeído formados.

Para entendermos o que deve estar ocorrendo na superfície do eletrodo é necessário pensar a respeito dos possíveis mecanismos para a oxidação do

etanol. A formação de CO_2 pode ocorrer através de diferentes caminhos, ou seja, (1) pode ocorrer a quebra da ligação carbono-carbono do etanol e cada intermediário formado geraria duas moléculas de CO_2 (2) o etanol pode oxidar-se a acetaldeído e este se oxidar a CO_2 . O acetaldeído formado pode também oxidar-se a ácido acético. O acetaldeído foi detectado apenas nas eletrólises realizadas com eletrodos contendo 1% de IrO_2 demonstrando que esta espécie, se formada, deve ser rapidamente oxidada na presença de IrO_2 . A presença de Ir na superfície do eletrodo não favorece, no entanto, a formação de dióxido de carbono, o que é um indicativo de que na presença de Ir o acetaldeído deve se oxidar rapidamente a ácido acético. O ácido acético, por sua vez, é uma espécie dificilmente oxidável. Desta forma podemos supor que o óxido de estanho deve favorecer a oxidação do acetaldeído ou etanol a dióxido de carbono enquanto que o IrO_2 deve favorecer a oxidação do acetaldeído a ácido acético, dando origem a uma competição na superfície do eletrodo.

Foram também realizados um outro conjunto de eletrólises com a mesma concentração de etanol da anterior, mas a uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} com o objetivo de avaliar o efeito da densidade de corrente no rendimento das eletrólises. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V. A Figura 43 mostra o gráfico do consumo do etanol e outro com a formação do ácido acético em função do tempo de eletrólise. Nestes experimentos as condições de coleta de gases foram melhoradas e foi possível detectar a presença de CO_2 porém, da mesma forma que anteriormente, os balanços de massa mostraram-se inferiores a 100%. Devido a isto, na Tabela V são apresentados os dados de concentração de CO_2 determinado por CLAE e estimados para um balanço de massa de 100%.

Tabela V: Porcentagem de etanol consumido e de produtos formados após 240 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mM, corrente aplicada = 20 mA cm⁻².

% IrO ₂	Etanol	Ácido Acético	Acetaldeído	CO₂	
	Consumido	Formado	Formado	Formado	
	(%)	(%)*	(%)*	(%)* ^a	(%)* ^{**}
1	36,6	21,0	9,9	47,1	69,1
5	47,1	51,3	0	28,6	48,7
10	48,9	50,5	0	36,2	49,5
30	34,2	39,2	0	28,7	60,8

* Relativo ao etanol consumido.

^a detectado por CLAE

^{**} Estimado pela diferença entre etanol consumido e ácido acético e acetaldeído formados.

Figura 43 - Gráficos do consumo do etanol (A) e formação de ácido acético (B) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de etanol = 5 mmol L^{-1} , corrente aplicada = 20 mA cm^{-2} .

Os dados apresentados na Tabela V mostram primeiramente que, embora a densidade de tenha sido diminuída de 100 para 20 mA cm^{-2} , o consumo de etanol não diminui na mesma proporção, ou seja, uma maior eficiência de corrente foi obtida. Da mesma forma que a 100 mA cm^{-2} , acetaldeído só foi identificado para eletrodos contendo 1% de IrO_2 confirmando que a reação de oxidação de acetaldeído a ácido acético deve ser mais lenta sobre SnO_2 do que sobre IrO_2 .

A taxa de conversão de etanol a CO_2 foi superior ao resultado obtido com maior densidade de corrente. A maior taxa de conversão de etanol a CO_2 foi obtida para os eletrodos mais ricos em Sn, diminuindo para conteúdos intermediários e voltando a aumentar para o eletrodo contendo 30% de IrO_2 . Na Figura 43B pode-se observar que o eletrodo contendo 30% de IrO_2 apresentou uma velocidade de formação de ácido acético maior que a do eletrodo contendo 1% e menor que a dos eletrodos contendo 5 e 10% de IrO_2 . Na eletrólise realizada a 100 mA cm^{-2} a velocidade do eletrodo contendo 30% de IrO_2 foi similar a dos eletrodos contendo 5 e 10% de IrO_2 , portanto, considerando o conjunto de eletrodos em cada condição, a 20 mA cm^{-2} houve uma diminuição relativa da velocidade de formação de ácido acético para o eletrodo contendo 30% de IrO_2 . Neste caso, este comportamento poderia explicar a maior seletividade para formação de CO_2 neste eletrodo.

Foram realizados ainda, experimentos de eletrólise com soluções contendo concentrações de etanol de 20 mM e a uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela VI e na Figura 44, onde é apresentado o gráfico do consumo do etanol e outros dois: um com a formação do ácido acético e outro com a formação do acetaldeído em função do tempo de eletrólise.

Tabela VI: Porcentagem de etanol consumido e de produtos formados após 240 minutos de eletrólise em meio ácido para todas as composições dos eletrodos. Concentração inicial de etanol = 20 mM, corrente aplicada = 20 mA cm^{-2} .

% IrO_2	Etanol	Ácido Acético	Acetaldeído	CO_2	
	Consumido	Formado	Formado	Formado	
	(%)	(%)*	(%)*	(%)* ^a	(%)**
1	19,9	23,7	14,7	11,3	61,6
5	26,4	52,3	9,4	10,4	38,3
10	26,1	69,7	0	13,0	30,3
30	26,9	24,8	1,5	18,8	73,7

* Relativo ao etanol consumido.

^a detectado por CLAE

** Estimado pela diferença entre etanol consumido e ácido acético e acetaldeído formados.

Figura 44 - Gráficos do consumo do etanol (A), formação do ácido acético (B) e formação do acetaldeído (C) em função do tempo de eletrólise para todas as composições de eletrodos. Concentração inicial de etanol = 20 mmol L⁻¹, corrente aplicada = 20 mA cm⁻².

Analisando primeiramente o consumo de etanol vemos que o consumo percentual é menor do que para soluções contendo 5 mmol L^{-1} de etanol mas o consumo real é maior pois a concentração inicial foi 4 vezes maior. Nos resultados do eletrodo com 10% de IrO_2 o consumo foi de aproximadamente 49% ($2,45 \text{ mmol L}^{-1}$) na eletrólise realizada com solução de 5 mmol L^{-1} e um consumo de aproximadamente 26% ($5,22 \text{ mmol L}^{-1}$) na eletrólise realizada com solução de 20 mmol L^{-1} , ou seja, consumiu-se mais etanol utilizando a mesma quantidade de energia.

Em relação a quantidade de ácido acético formado, observa-se que há uma ordem de velocidade de formação para as diferentes composições eletródicas: $10\% > 5\% > 30\% > 1\%$ de IrO_2 . Os eletrodos contendo 1 e 30% de IrO_2 são os que apresentam menores taxas de conversão a esta espécie, enquanto que para o eletrodo contendo 10% de IrO_2 esta conversão chega a aproximadamente 70%. Relacionando esta observação com os resultados de atividade intrínseca determinados pelos dados de voltametria cíclica, pode-se afirmar que os eletrodos contendo 10% de IrO_2 apresentam uma alta atividade para a reação de eletrooxidação de etanol e que o principal produto formado é o ácido acético. O acetaldeído, por sua vez, foi detectado principalmente para os eletrodos mais ricos em SnO_2 e apenas uma pequena quantidade para os eletrodos contendo 30% de IrO_2 . O fato de termos detectado maiores concentrações de acetaldeído formado nas eletrólises realizadas em soluções mais concentradas de etanol pode estar relacionado a uma competição entre o aldeído e o álcool pelos sítios ativos do eletrodo. Assim, para soluções mais concentradas de etanol, a reação de acetaldeído não ocorreria com a mesma facilidade tornando possível a detecção desta espécie em solução. A quantidade de CO_2 formada, de acordo com os dados estimados, mostra novamente uma alta taxa de conversão para os eletrodos contendo 1 e 30% de IrO_2 . Os eletrodos que formam preferencialmente ácido acético apresentam taxas menores de formação de CO_2 pois o ácido acético não deve se oxidar a CO_2 , conforme discutido anteriormente. Assim, o etanol pode ser oxidado preferencialmente a dióxido de carbono ou ácido acético e que o favorecimento de formação de um ou outro produto está relacionada com a composição do eletrodo. Contudo, além da dependência da composição para a formação preferencial de algum dos produtos, a velocidade com que o etanol é oxidado parece conduzir os produtos de oxidação por mecanismos diferentes.

Isso foi observado para a oxidação do etanol em maiores densidades de corrente, onde o eletrodo contendo 30% de IrO_2 formou preferencialmente ácido acético. Já para densidades de corrente de 20 mA cm^{-2} , em ambas as concentrações, foi favorecida a formação de CO_2 .

O eletrodo contendo 30% de IrO_2 , apesar de ser a composição com menor porcentagem de SnO_2 , é a que possui a maior área ativa, ou seja, é o eletrodo com o maior número de sítios ativos expostos em sua superfície. Assim, há também uma maior quantidade de sítios de Sn expostos que nas outras composições de eletrodos contendo maior porcentagem de SnO_2 . Acreditamos que, uma vez formado, o acetaldeído pode ser oxidado a CO_2 ou ácido acético. Os sítios de Ir devem favorecer a reação que forma o ácido enquanto que a quebra da ligação C-C deve ser favorecida sobre sítios de Sn levando a formação de CO_2 . Para altas densidades de corrente o acetaldeído pode ser formado e oxidado rapidamente a ácido em sítios de Ir. Para densidades de correntes menores há uma oxidação mais lenta e deve haver uma competição entre sítios de Ir e Sn pelo acetaldeído, com Sn favorecendo a formação de CO_2 e isso poderia ser explicado pela maior quantidade de sítios de Sn na superfície deste eletrodo.

4.3.4 - Estudo da eletrooxidação por FTIR *in situ*

Nesta etapa do trabalho foi realizada a investigação de intermediários e produtos de reação da eletrooxidação de etanol correlacionando dados de FTIR *in situ* com dados de eletrólise com o objetivo de propor um mecanismo reacional. Para utilizar a técnica de FTIR *in situ*, por se tratar de uma técnica de reflectância especular, é preciso que o eletrodo não absorva o feixe incidente e possibilite a detecção do sinal das espécies formadas. Para isso foram preparados eletrodos depositando o filme de óxido sobre ouro polido. Contudo o aspecto voltamétrico é similar aos eletrodos preparados sobre Ti^0 . A Figura 45 apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo contendo 1% de IrO_2 em sua composição.

Figura 45 - Voltamogramas cíclicos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} para o eletrodo contendo 1% de IrO_2 preparado sobre ouro polido.

Antes dos experimentos de eletrólise e FTIR *in situ*, a eletrooxidação de etanol com o eletrodo contendo 1% de IrO_2 foi realizada pela técnica de voltametria cíclica, a qual permitiu verificar o comportamento deste eletrodo em duas diferentes concentrações de etanol. Nas Figuras 46 e 47 estão os voltamogramas cíclicos em eletrólito suporte na ausência e presença de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig.46) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig.47). Na Figura 46 não há um pico de oxidação, há somente um pequeno aumento na corrente em potenciais mais positivos que 1V em relação a corrente em eletrólito suporte (que pode ser melhor visualizado no VC inserido na Figura 46), e também uma inibição da RDO no potencial de inversão (1,8V). Contudo, na Figura 47 onde a concentração de etanol é bem mais alta é possível observar um grande aumento da corrente de eletrooxidação do etanol em relação a corrente em eletrólito suporte.

Figura 46 - Voltamogramas cíclicos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} na presença e ausência de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo contendo 1% de IrO_2 .

Figura 47 - Voltamogramas cíclicos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 5 mV s^{-1} na presença e ausência de etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo contendo 1% de IrO_2 .

As eletrólises foram realizadas em 15 mL de solução de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ que foi a mesma condição utilizada nos experimentos de FTIR *in situ*. Durante as eletrólises aplicou-se 20 mA cm^{-2} por quatro horas. As análises dos produtos de reação por HPLC indicam que em

todas as composições de eletrodo tanto acetaldeído (AAld) quanto ácido acético (HAc) são os principais produtos formados e que CO_2 é formado em menor quantidade. A Figura 48 apresenta um resumo dos resultados das eletrólises, onde está demonstrado o gráfico do rendimento do consumo de etanol e a seletividade dos produtos identificados após 4 horas de eletrólise com todas as composições eletródicas.

Figura 48 - Gráfico do rendimento do consumo de etanol e da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld, ácido acético=HAc e CO_2) em função da composição eletródica. Foram eletrolisadas 15 mL de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e corrente constante de 20 mA cm^{-2} por 4 horas. As colunas que representam o CO_2 formado foram multiplicadas por um fator de dez.

Nesta figura pode-se observar um rendimento (τ) maior de etanol para as composições de 10% de IrO_2 ($\tau = 7,1\%$), seguido pelos eletrodos de 30 e 1% de IrO_2 ($\tau = 5,7$ e $5,6\%$ respectivamente) e o menor rendimento para a composição de 5% de IrO_2 ($\tau = 4,8\%$). Há também uma tendência em aumentar a quantidade de ácido acético formado com o aumento da quantidade de IrO_2 na composição do eletrodo mostrando que o IrO_2 aumenta a seletividade do eletrodo para esta molécula. Contudo, na formação do acetaldeído ocorreu uma tendência oposta a do ácido acético, ou seja, há uma maior seletividade para a sua formação com a

diminuição da quantidade de IrO_2 na composição do eletrodo. Os eletrodos com as maiores taxas de produção de CO_2 foram os contendo 1 e 30% de IrO_2 (8,7 e 8,1% respectivamente). Resultados anteriores mostraram que o ácido acético não é oxidado nestes eletrodos. Assim, o CO_2 formado seria proveniente da quebra da ligação C-C do acetaldeído ou diretamente do etanol.

Na Tabela VII foi colocada a razão entre a seletividade de acetaldeído e ácido acético para as diferentes composições de eletrodo. A formação de CO_2 segue a tendência de formação do acetaldeído provavelmente porque suas formações são favorecidas pela maior quantidade de SnO_2 na composição do eletrodo. Contudo, apesar da razão AAld/HAc diminuir com o aumento de IrO_2 na composição do eletrodo na Tabela VII, o eletrodo contendo 30% de IrO_2 só produziu menos CO_2 que o eletrodo contendo 1% de IrO_2 . Isto pode ser explicado por um efeito de área ativa real, a qual aumenta com o aumento de IrO_2 na composição do eletrodo, e que no caso do eletrodo contendo 30% de IrO_2 é muito superior que a dos outros. Esta maior área poderia fazer com que este eletrodo tivesse uma área ativa real com sítios de SnO_2 maior que os outros eletrodos.

Tabela VII - Relação entre acetaldeído e ácido acético formados após 4 horas de eletrólises para as diferentes composições de eletrodo.

% de IrO_2	AAld / HAc	HAc / AAld
1	5,53	0,18
5	1,20	0,83
10	1,02	0,97
30	0,90	1,10

Com o objetivo de verificar a natureza das espécies adsorvidas durante a reação de oxidação de etanol sobre os eletrodos de composição $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$, foram realizados experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ*.

Para a aquisição dos espectros escolheram-se dois métodos: SPAIRS e SNIFTIRS. No método de SNIFTIRS foi registrada a refletividade da superfície eletródica em dois potenciais alternados, neste caso a modulação do potencial foi de 300 mV com o potencial variando de 0,5 a 1,8 V. No método de SPAIRS foram obtidos espectros em um intervalo de potenciais entre 0,4 e 1,8 V durante

experimentos de VC a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . Na seqüência os dados foram normalizados utilizando o espectro de referência adquirido em 0,4 V.

Os espectros obtidos tanto pela técnica de SNIFTIRS como por SPAIRS estão mostrados nas Figura 49, 50 e 51.

Devido ao modo de aquisição dos dados, a técnica de SNIFTIRS é mais apropriada para detectar as bandas de absorção das espécies de CO adsorvidas na superfície eletródica. Considerando um eletrodo que contenha Pt em sua superfície a espécie CO pode adsorver aos sítios de três formas diferentes, CO_M (multiligado), CO_L (linearmente ligado) e CO_B (ligado em forma de ponte) [74]. A espécie CO_M apresenta, em potenciais em torno de 100 mV, uma banda de absorção em torno de 1895 cm^{-1} . Esta espécie é o estado precursor da espécie CO_L , a qual apresenta banda de absorção em torno de 2050 cm^{-1} e somente em valores de potenciais mais elevados. A espécie CO_B pode ser detectada em baixos valores de potenciais (100 mV) com banda de absorção de 1850 cm^{-1} .

Nos espectros de SNIFTIRS (Figura 49) obtidos para os eletrodos de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ durante a oxidação do etanol não foram observadas bandas referentes a formação das espécies CO nas respectivas regiões. O não aparecimento das bandas de absorção de CO pode ser atribuído ao alto potencial aplicado ($> 0,5\text{V}$) para aquisição dos espectros. Neste potencial a velocidade de consumo destas espécies deve ser muito elevada impossibilitando a sua detecção por esta técnica. A formação destas espécies é favorecida em potenciais inferiores, em torno de 200 mV, onde o CO se adsorve e permanece sobre a superfície eletródica sendo possível de ser detectado.

Figura 49 - Espectros de FTIR *in situ* obtidos pelo método de SNIFITIRS com modulação de 300 mV para todas as composições eletródicas durante a oxidação do etanol. Os potenciais de modulação foram entre: [0,5-0,8V], [0,7-1,0V], [0,9-1,2V], [1,1-1,4V], [1,2-1,5V], [1,3-1,6V], [1,4-1,7V] e [1,5-1,8V] que estão representados pelos espectros em ordem decrescente nos gráficos.

Para a realização da técnica de SPAIRS é registrado um voltamograma cíclico a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , tal voltamograma cíclico apresentou perfil similar àquele apresentado na Figura 46. A técnica de SPAIRS permitiu detectar algumas bandas de absorção. Em todas as composições de eletrodo foi verificada a formação de CO_2 com o aparecimento de uma banda negativa em 2345 cm^{-1} . Para o eletrodo com 10% de IrO_2 a banda foi observada a partir de 1,2V e para as demais composições, a partir de 1,3V.

As Figuras 50 e 51 mostram os espectros em função do potencial aplicado para todas as composições de eletrodo na eletrooxidação de etanol e acetaldeído respectivamente. Além da banda de absorção referente ao CO_2 em 2345 cm^{-1} outra banda sempre presente em todos os espectros, próxima a 1650 cm^{-1} foi atribuída a água interfacial, porém, bandas devido ao acetaldeído ou outras espécies (vibração da carbonila em torno de 1700 cm^{-1}) pode também ser considerada. A banda de absorção observada em torno de 1111 cm^{-1} e é atribuída ao ClO_4^- .

Bandas de absorção negativas são observadas próximas a 1720, 1400 (observado apenas para a composição com 30% de IrO_2) e 1280 cm^{-1} . Estas bandas são respectivamente atribuídas ao estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) proveniente dos grupamentos $-\text{COOH}$ ou $-\text{CHO}$, ao estiramento simétrico do $\text{C}-\text{O}$ proveniente da espécie adsorvida CH_3COO^- , e ao estiramento do $\text{C}-\text{O}$ e deformação do grupo OH proveniente do $-\text{COOH}$ (1370 e 1280 cm^{-1}) [75]. As bandas localizadas entre 1280 e 1400 cm^{-1} provavelmente descrevem o grupamento simétrico do ácido acético [76]. Estas bandas de absorção podem ser de um grupamento carbonila de um grupo ácido ou de um grupo aldeído, mas dizer qual dos dois exatamente é muito difícil, pois, a banda $\text{C}=\text{O}$ para um grupo ácido ou para um grupo aldeído são separadas por apenas 5 cm^{-1} que é aproximadamente o valor da resolução do equipamento de FTIR. Uma observação importante foi que o número de onda da banda de absorção próxima a 1280 cm^{-1} permanece inalterada com a variação do potencial indicando que esta espécie não se encontra adsorvida a superfície que provavelmente corresponde a ácido acético em solução acumulado próximo ao eletrodo.

Figura 50 – Espectros de FTIR *in situ* obtidos pelo método de SPAIRS entre 0,4 e 1,8 V em passos de 0,1V para todas as composições eletródicas durante a oxidação do etanol.

Figura 51 - Espectros de FTIR *in situ* obtidos pelo método de SPAIRS entre 0,4 e 1,8 V em passos de 0,1V para todas as composições eletródicas durante a oxidação do acetaldeído.

Os espectros dos eletrodos contendo 10 e 30% de IrO₂ no potencial de 1,8 V apresentam uma banda positiva relativamente grande entre 1600 e 1700 cm^{-1} que é devido ao consumo de água, uma vez que neste potencial estes eletrodos podem realizar a RDO com bastante intensidade.

Para uma melhor comparação da quantidade de CO₂ formada durante o experimento de SPAIRS foi feito um gráfico da intensidade da banda de CO₂ em função do potencial para todas as composições eletródicas que está apresentado na Figura 52. Nesta figura pode-se observar que a composição de 1% de IrO₂ foi a que apresentou a maior intensidade de formação de CO₂, contudo a banda

aparece apenas em potenciais acima de 1,4 V, enquanto que para o eletrodo contendo 10 % de IrO_2 ela aparece a partir de 1,2 V.

Figura 52 – Gráfico da intensidade das bandas de CO_2 localizadas em 2345 cm^{-1} (extraídas da Figura 50) em função do potencial para todas as composições eletródicas.

A eletrooxidação de álcoois em eletrodos deste tipo é feita em potenciais de desprendimento de oxigênio (RDO) [17] sendo que em potenciais menores não há um pico bem definido referente a eletrooxidação da molécula orgânica, como pode ser observado nas Figuras 46 e 47.

Foram observados como principais produtos de oxidação do etanol, acetaldeído e ácido acético em maior quantidade e CO_2 em menor quantidade. Conforme a Tabela VII e as bandas obtidas nos SPAIRS em 1280 cm^{-1} , a maior quantidade de IrO_2 na composição do eletrodo favorece a formação de ácido acético enquanto que a menor favorece o acúmulo de acetaldeído. Em todas as eletrólises o potencial de trabalho foi superior ao início da RDO, ou seja, maior que 1,6V. Contudo, nos eletrodos com maior quantidade de óxido de IrO_2 a adsorção dissociativa da H_2O ocorre com maior facilidade. A oxidação da água gera espécies OH_{ads} que são as espécies necessárias para a oxidação das moléculas orgânicas. Esta oxidação poderia ocorrer similarmente ao mecanismo

de eletrooxidação do etanol sobre Pt em meio ácido proposto por Hitmi *et al.* [60] e Lamy *et al.* [77] como nas seguintes reações:

O CO₂ formado, identificado tanto por SPAIRS quanto por CLAE, poderia ser explicado pela quebra da ligação C-C do acetaldeído ou diretamente do etanol ou por um mecanismo similar ao mecanismo sugerido pelos autores Péres *et al.* [78] e Iwasita e Pastor [79] onde:

4.3.5 - Experimentos de eletrólise utilizando uma célula tipo filtro-prensa em fluxo

As eletrólises foram realizadas em células do tipo filtro-prensa com fluxo contínuo de solução. O uso de célula deste tipo possibilita a simulação de um processo industrial em escala de laboratório, seja com a finalidade em eletrossíntese ou tratamento de efluentes.

O uso de reator em fluxo (célula filtro-prensa) é um sistema bem adequado para uma aplicação industrial de algumas reações eletroquímicas por apresentarem algumas vantagens em relação ao sistema estacionário. Dentre as vantagens, as células em fluxo são muito compactas e podem ser utilizados vários módulos acoplados de acordo com a necessidade do processo. Há também a possibilidade de montar células com grande área superficial com pequeno volume fazendo com que a queda ôhmica diminua. Um tipo de eletrodo que pode ser utilizado em célula filtro-prensa é o eletrodo formado por óxidos

metálicos chamado de ADE. Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos utilizando célula filtro-prensa com eletrodos na eletrooxidação de aldeídos e fenol [80-83].

O gráfico da Figura 53 resume o rendimento do consumo de etanol e a seletividade dos produtos identificados após 5 horas de eletrólise com todas as composições eletródicas. Foram eletrolisadas 100 mL de solução de etanol 0,1 mol L⁻¹ em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ com um fluxo de 6,25 mL min⁻¹ e corrente constante de 20 mA cm⁻².

Nesta figura pode-se observar um rendimento (τ) maior na oxidação de etanol para a composição de 10% de IrO₂ (τ = 18,6%), seguido pelas composições de 1 e 30% de IrO₂ (τ de 14,4 e 13,8%, respectivamente) e o menor rendimento para a composição de 5% de IrO₂ (τ de 7,5%). Quanto aos produtos de oxidação do etanol formados há uma tendência em aumentar a quantidade de ácido acético com o aumento da quantidade de IrO₂ na composição do eletrodo mostrando que o IrO₂ aumenta a seletividade do eletrodo para esta molécula. O acetaldeído mostrou uma tendência oposta a do ácido acético, ou seja, há uma maior seletividade para a sua formação com a diminuição da quantidade de IrO₂ na composição do eletrodo. As tendências de formação dos produtos não se aplicam para o eletrodo com composição de 30% de IrO₂, devido provavelmente a sua maior área superficial.

Na Figura 53 as colunas que representam o CO₂ formado foram multiplicadas por um fator de dez para melhor visualização. Isto foi feito porque os eletrodos apresentaram uma baixa seletividade para a formação desta molécula. A formação do CO₂ segue a tendência oposta do ácido acético sendo o eletrodo com a maior taxa de produção de CO₂ foi o contendo 1% de IrO₂.

Figura 53 – Gráfico do rendimento do consumo de etanol e da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld e ácido acético=HAc) e CO₂ em função da composição eletródica. Foram eletrolisadas 100 mL de etanol 0,1 mol L⁻¹ em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ com um fluxo de 6,25 mL min⁻¹ e corrente constante de 20 mA cm⁻² por 5 horas. As colunas que representam o CO₂ formado foram multiplicadas por um fator de dez.

Para avaliar a influência do fluxo no resultado final da eletrólise, foram feitas eletrólises por 5 horas na mesma condição das anteriores, porém, variando-se o fluxo da solução a ser eletrolisada. Os fluxos utilizados foram 6,25, 23,50 e 42,75 mL min⁻¹. Nestas eletrólises foi utilizado o eletrodo contendo 1% de IrO₂ na composição, pois este eletrodo foi o que apresentou as melhores taxas de conversão de acetaldeído e CO₂. Os resultados indicaram que o rendimento do consumo de etanol e a seletividade para formação do ácido acético praticamente não variaram. A eletrólise realizada no fluxo de 23,50 mL min⁻¹ apresentou a

maior taxa de formação de acetaldeído e a menor taxa de formação de CO_2 e no fluxo de $6,25 \text{ mL min}^{-1}$ ocorreu a maior taxa de formação de CO_2 e uma taxa intermediária de formação de acetaldeído conforme pode ser observado na Figura 54.

Figura 54 -Gráfico do rendimento do consumo de etanol e da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld e ácido acético=HAC) em função do fluxo da solução. Foram eletrolisadas 100 mL de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com um fluxo de $6,25$, $23,50$ e $42,75 \text{ mL min}^{-1}$ e corrente constante de 20 mA cm^{-2} por 5 horas no eletrodo contendo 1% de IrO_2 . As colunas que representam o CO_2 formado foram multiplicadas por um fator de dez.

A partir do resultado anterior concluiu-se que o menor fluxo ($6,25 \text{ mL min}^{-1}$) foi o melhor para a realização das eletrólises. Assim, com estes parâmetros otimizados foram realizadas uma série de eletrólises neste fluxo com o eletrodo contendo 1% de IrO_2 . Estas eletrólises foram realizadas por 6 horas a uma corrente de 20 mA cm^{-2} com diferentes concentrações iniciais de etanol e foram

retiradas alíquotas de tempos em tempos para análises. Isto foi feito para verificar o comportamento e seguir a cinética da reação em uma mesma condição.

A Figura 55 mostra o comportamento do consumo do etanol, a formação de ácido acético e acetaldeído, e a relação entre as seletividades de acetaldeído e ácido acético em função do tempo de eletrólise.

Figura 55 - Gráfico do rendimento da oxidação de etanol [A], da seletividade dos produtos identificados (acetaldeído=AAld [B] e ácido acético=HAc [C]) e AAld/HAc [D] em função do tempo de eletrólise. Foram eletrolisadas 100 mL de etanol em diferentes concentrações em meio de HClO_4 0,1 mol L⁻¹ com o eletrodo contendo 1% de IrO_2 e corrente constante de 20 mA cm⁻² por 6 horas.

Como era de se esperar nas menores concentrações iniciais de etanol a sua oxidação foi mais rápida. Esta maior velocidade de oxidação do etanol favoreceu a seletividade para a formação de ácido acético (Figura 55C). Pode-se observar também na Figura 55B que na primeira hora de eletrólise há alta seletividade para a formação de acetaldeído, principalmente para as maiores concentrações iniciais de etanol (50 e 100 mM). A partir da primeira hora ocorre

uma queda na seletividade de formação do acetaldeído, provavelmente porque parte dele deve estar sendo oxidado a ácido acético. Este comportamento fica mais evidente no gráfico da relação de seletividade entre acetaldeído e ácido acético na Figura 55D.

A Figura 56 apresenta as seletividades para a formação de CO_2 e acetaldeído ao final das 6 horas de eletrólise em função da concentração de etanol inicial.

Figura 56 - Gráfico das seletividades para a formação de CO_2 e acetaldeído ao final de 6 horas de eletrólise em função da concentração de etanol inicial.

Pode-se observar nesta figura que a seletividade para a formação de CO_2 diminui com o aumento da concentração de etanol inicial. Baseando-se nos resultados anteriores era esperado um comportamento inverso. Nos resultados de eletrólise em célula convencional, sempre que se observava uma alta velocidade para a formação de ácido acético, ou seja, uma formação preferencial de ácido acético, havia uma inibição para a formação de CO_2 . Neste caso, o que pode ter ocorrido é uma contaminação da solução de NaOH do sistema de coleta de CO_2 com acetaldeído. Esta contaminação interfere no resultado da análise do carbonato, pois ele apresenta um pico negativo no detector de índice de refração diferencial praticamente no mesmo tempo de retenção do acetaldeído (com um

pico positivo), portanto, o pico do CO_2 é parcialmente anulado pelo pico do acetaldeído. Isso teria ocorrido pela evaporação de parte do acetaldeído formado durante a eletrólise. Na Figura 56 pode-se observar que com o aumento da concentração inicial de etanol houve um aumento da formação de acetaldeído, aumentando também a possibilidade desta contaminação.

CAPÍTULO V

Conclusões

Os resultados da caracterização *ex situ* dos eletrodos de composição $\text{Ti/Sn}_{(1-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ preparados por decomposição térmica se mostraram coerentes com as características descritas na literatura, onde eletrodos preparados termicamente apresentam uma morfologia do tipo barro rachado. Pela técnica de difração de Raios-X foram encontradas fortes evidências de formação de solução sólida entre os óxidos de estanho e de Irídio. As análises de EDX comprovaram que o método permitiu a obtenção de filmes homogêneos e com estequiometria bastante controlada.

com exceção dos eletrodos contendo somente SnO_2 em sua composição, as curvas voltamétricas apresentaram um formato típico do eletrodo de Ti/IrO_2 . A carga voltamétrica e a capacitância da dupla camada elétrica mostraram-se fortemente dependentes da concentração do IrO_2 e variaram da mesma forma com a composição, ambas podendo ser utilizadas como uma medida relativa de área eletroquimicamente ativa.

O aumento da concentração de IrO_2 na mistura dos óxidos, além de um aumento de área ativa, acarreta também um aumento do efeito catalítico para a reação de desprendimento de oxigênio.

Nos experimentos de estabilidade eletroquímica conclui-se que o mecanismo de desativação dos eletrodos está fortemente ligado a estrutura cristalina da mistura dos óxidos, e a condutividade do óxido de estanho. Para os eletrodos contendo 1% de irídio possivelmente estaria ocorrendo a formação de uma solução sólida. Neste caso a condutividade deste eletrodo estaria ligada a defeitos na rede do SnO_2 , ou seja, deficiência de oxigênio, e sua desativação se daria pela perda destes defeitos. Nos eletrodos com maiores porcentagens de

óxido de irídio estaria provavelmente ocorrendo a formação de duas fases. Uma delas seria a solução sólida com propriedades físico-químicas similares a do óxido de estanho, e outra de óxido de irídio, que pode conter pequenas quantidades de SnO_2 , com alta condutividade formando ilhotas distribuídas aleatoriamente na solução sólida.

Dentre os eletrodos, o que apresentou maior estabilidade foi o contendo 30% de óxido de irídio. Este comportamento era o esperado por se tratar de composição típica de ADE[®]. Neste caso a alta concentração de óxido de irídio proporcionou uma disposição das ilhotas formando um “caminho” de condução independente da condutividade da solução sólida.

Nos eletrodos com porcentagens de 5 e 10 % de óxido de irídio o mecanismo de desativação estaria ligado ao crescimento de uma intercamada de TiO_2 entre o titânio metálico e a camada ativa. O eletrodo contendo 1% de óxido de irídio apresentou uma maior estabilidade que os eletrodos contendo 5 e 10% devido a formação de uma única fase (solução sólida) e a inibição do crescimento da intercamada de TiO_2 .

Conclui-se então que o método de preparação permitiu um excelente controle da estequiometria e reprodutibilidade dos eletrodos, e a adição de 1% de IrO_2 no SnO_2 causou um acentuado aumento na estabilidade do eletrodo, o que permitiu a sua aplicação nas eletrólises.

Foram realizadas eletrólises em soluções contendo ácido acético e verificou-se que esta espécie não deve sofrer processos de eletrooxidação nas condições empregadas. Foi verificada também a atividade para a eletrooxidação do acetaldeído e foi observado que este é facilmente oxidado em todos os eletrodos, sendo que sua velocidade de consumo foi maior nas composições intermediárias, com formação preferencial de ácido acético.

No estudo por voltametria cíclica em presença do etanol foi possível observar o processo da eletrooxidação do etanol em potencial menor que o potencial da RDO. Para eletrodos contendo baixas quantidades de IrO_2 pode-se observar a formação de um pico relativo a oxidação do etanol. Isso demonstra que em concentrações menores de IrO_2 a RDO desloca-se para potenciais mais positivos e desta forma se pode observar o pico de oxidação da espécie orgânica. Para quantidades maiores de IrO_2 o processo de oxidação do etanol e a RDO deve ocorrer na mesma região de potenciais.

Nas análises dos produtos formados, durante as eletrólises do etanol, foi quantificado ácido acético para todas as composições de eletrodo, entretanto, os eletrodos contendo 5 e 10% de IrO_2 formaram esta espécie preferencialmente, como ocorreu na oxidação do acetaldeído. A formação de acetaldeído foi observada em quantidades apreciáveis somente no eletrodo contendo 1% de IrO_2 nas eletrólises com a menor concentração inicial de etanol e nas eletrólises com maior concentração inicial de etanol para os eletrodos contendo 1, 5 e 30% de IrO_2 . Foi verificado que o acetaldeído se oxida facilmente em todos os eletrodos, isso mostra porque o acetaldeído não foi encontrado, em alguns casos, como produto da oxidação do etanol, ou seja, uma vez formado ele deve ser facilmente oxidado. Quando são utilizadas concentrações maiores de etanol, deve haver uma competição entre etanol e acetaldeído que faz com que parte do acetaldeído formado possa ser detectada em solução.

A quantidade de CO_2 formada foi maior para os eletrodos contendo 1 e 30% de IrO_2 . No caso do eletrodo contendo 30% de IrO_2 esta composição favoreceria a formação de partículas menores e os 70% de SnO_2 presentes neste eletrodo estariam distribuídos em uma grande área superficial favorecendo a formação de CO_2 .

É importante notar que a menor quantidade de ácido acético foi obtida para os eletrodos contendo 1% de IrO_2 . Levando-se em consideração que o ácido acético é um produto difícil de ser degradado, podemos dizer que este eletrodo apresenta uma vantagem em relação aos demais em termos de degradação de substâncias orgânicas.

Nos experimentos de FTIR realizados com a técnica de SPAIRS mostraram que ocorre a formação de CO_2 em todas as composições de eletrodo tanto na eletrooxidação do etanol como para o acetaldeído, porém, ela é favorecida pelo eletrodo contendo 1% de IrO_2 na sua composição. Durante a oxidação tanto do etanol quanto do acetaldeído utilizando a técnica de SNIFTIRS não foi observada a formação de CO adsorvido na superfície de nenhum dos eletrodos, assim, caso seja formado, o CO deve ser oxidado rapidamente.

Os parâmetros para eletrólises realizadas em célula do tipo filtro-prensa foram otimizados para o eletrodo contendo 1% de IrO_2 e foi observada uma maior seletividade para CO_2 com o menor fluxo ($6,25 \text{ mL min}^{-1}$) e que as menores concentrações favorecem a formação de ácido acético.

Neste trabalho, portanto, foi demonstrada a viabilidade da utilização de eletrodos de SnO_2 contendo 1% de IrO_2 para reações de oxidação de substâncias orgânicas. Foi verificado que esta composição de eletrodo apresenta boa estabilidade e permite a quebra da ligação C-C do etanol produzindo preferencialmente o CO_2 .

CAPÍTULO VI

Referências

- 1 - C. Bock, B. MacDougall e Y. LePage, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1269.
- 2 – H.M. Villullas, F.I. Mattos-Costa, P.A.P. Nascente e L.O.S. Bulhões, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 3909.
- 3 - M. Watanabe, Y. Furuuchi e S. Motoo, , *J. Electroanal. Chem.*, **191** (1985) 367.
- 4 - K. Scott, W.M. Taama e P. Argyropoulos, *J. Power Sources*, **79** (1999) 43.
- 5 - A. J. Motheo, E. R. Gonzales, G. Tremiliosi-Filho, P. Olivi, A. R. de Andrade, B. Kokoh, J-M. Léger, E. M. Belgsir e C. Lamy, *J. Braz. Chem. Soc.*, **11** (2000) 16.
- 6 - L.D. Burke e O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 351.
- 7 – H. B. Beer, U. S. Pat. 877901 (1961).
- 8 – S. Trasatti (Ed), *Electrodes for conductive metallic oxides*, Parte A e B, Elsevier, Amsterdam, (1980) e (1981).
- 9 - D. Galizzioli, F. Tantardini e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **5** (1975) 203.
- 10 - E. J. M. O'Sullivan e J. R. White, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2576.
- 11 - D. T. Shieh e B. J. Hwang, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 816.
- 12 - S. M. Lin e T. C. Wen, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 73.
- 13 - A. R. De Andrade, P. M. Donate, P. P. D. Alves, C. H. V. Fidellis e J. F. C. Boodts, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3839.
- 14 - Ch. Comninellis e C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 703.
- 15 - Ch. Comninellis e A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 23.
- 16 - Ch. Comninellis e A. De Battisti, *J. Chim. Phys.*, **93** (1996) 673.
- 17 - O. Simond e Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 2013.
- 18 - G. Fóti, D. Gandini, Ch. Comninellis, A. Perret e W. Haenni, *Electrochem. Solid St.*, **2** (1999) 228.
- 19 - A. Katayama, *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 376.

- 20 - A. Aramata, I. Toyoshima e M. Enyo, *Eletrochim. Acta*, **37** (1992) 1317.
- 21 - J-W. Kim e S-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1075.
- 22 - Ch. Comninellis e C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 108.
- 23 - O. Simond, V. Schaller e Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 2009.
- 24 - A. L. Santos, *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, 1999.
- 25 - R. M. Takeuchi, *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, 1999.
- 26 - L. Smart e E. Moore, *Solid State Electrochemistry – An Introduction*, Chapman & Hall, Londres, Cap. 2 e 3.
- 27 - B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis e A. De Battisti, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 970.
- 28 - F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, L. Vázquez, A. Aldaz e F. Cases, *J. Appl. Electrochem*, **28** (1998) 607.
- 29 - M. Ito, Y. Murakami, H. Kaji, K. Yahikosawa e Y. Takasu, *J. Eletrochem. Soc.*, **143** (1996) 32.
- 30 - Y. Murakami, M. Ito, H. Kaji e Y. Takasu, *Appl. Surf. Sci.* **121/122** (1997) 314.
- 31 - L. Nanni, S. Polizzi, A. Benedetti e A. De Battisti, *J. Eletrochem. Soc.*, **146** (1999) 220.
- 32 - O. R. Camara e S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **41** (1995) 419.
- 33 - C. Mousty, G. Fóti, Ch. Comninellis e V. Reid, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 451.
- 34 - A. de Oliveira-Sousa, M. A. S. da Silva, S. A. S. Machado, L. A. Avaca e P. de Lima-Neto, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 4467.
- 35 - G. Fóti, C. Mousty, V. Reid e Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 813.
- 36 - J. C. Giuntini, W. Granier, J. V. Zanchetta e A. Taha, *J. Mat. Science Letters*, **9** (1990) 1383.
- 37 - Y-J. Lin e C-J. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **88** (1997) 239.
- 38 - C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan e J. A. Roger, *Thin Solid Films*, **263** (1995) 37.
- 39 - T. D. Senguttuvan e L. K. Malhotra, *Thin Solid Films*, **289** (1996) 22.
- 40 - Ch. Comninellis e G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 136.
- 41 - M. P. Pechini e N. Adams, *US Pat.*, 3330697, 1967.

- 42 - P. Olivi, E. C. Pereira, E. Longo, J. A. Varela e L. O. S. Bulhões, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) L81.
- 43 - R. M. Faria, L. H. C. Mattoso, M. Ferreira, O. N. Oliveira Jr, D. Gonçalves e L. O. S. Bulhões, *Thin Solid Films*, **221** (1992) 5.
- 44 - T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts e L. O. S. Bulhões, *J. Non-Crystalline Solids*, **273** (2000) 129.
- 45 - B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis e A. De Battisti, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 203.
- 46 - L. Lipp e D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 1091.
- 47 - I. M. Kodintsev e S. Trasatti, *Langmuir*, **8** (1992) 283.
- 48 - T. A. F. Lassali, L. O. S. Bulhões, L. M. C. Abeid e J. F. C. Boodts, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3348.
- 49 - S. Park, H. Zheng e J. D. Mackenzie, *Materials Letters*, **22** (1995) 175.
- 50 - Yu. E. Roginskaya e O. V. Morozova, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 817.
- 51 - A. De Battisti, G. Lodi, M. Cappadoria, G. Battaglin, e R. I. Kotz, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2596.
- 52 - Ch. Conninellis e G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 335.
- 53 - S. Ardizzone, G. Fregonara e S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 263.
- 54 - G. Spinolo, S. Ardizzone e S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **423** (1997) 49.
- 55 - C. P. De Pauli e S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **396** (1995) 161.
- 56 - S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 2377.
- 57 - L. M. Da Silva, L. A. De Faria e J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta*, **47** (2001) 395.
- 58 - J. P. I. De Souza, S. L. Queiroz e F. C. Nart, *Quim. Nova*, **23** (2000) 384.
- 59 - N. R. De Tacconi, R. O. Lezna, B. Beden, F. Hahn e C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **379** (1994) 329.
- 60 - H. Hitmi, E. M. Belgsir, J.-M. Léger, C. Lamy e R. O. Lezna, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 407.
- 61 - J. P. I. De Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez e F. C. Nart, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 9825.
- 62 - E. C. P. E. Rodrigues – *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, 1999.

- 63 - L. A. Da Silva, V. A. Alves, S. Trasatti e J. F. C. Boodts, *J. Electroanal. Chem.*, **427** (1997) 97.
- 64 - T. A. F. Lassali, S. C. De Castro e J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 2515.
- 65 - G. P. Vercesi, J. Y. Salamin e Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 991.
- 66 - C. Angelinetta, S. Trasatti, Lj. D. Atanasoska e R. T. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.*, **214** (1986) 535.
- 67 - L. A. Da Silva, V. A. Alves, M. A. P. Da Silva, S. Trasatti e J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1279.
- 68 - L. A. Da Silva, V. A. Alves, S. C. de Castro e J. F. C. Boodts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **170** (2000) 119.
- 69 - J. F. C. Boodts, comunicação privada.
- 70 - S. Trasatti., *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 225.
- 71 - B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis e A. De Battisti, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 683.
- 72 - J. Silva-Chong, E. Méndez, J. L. Rodríguez, M. C. Arévalo e E. Pastor, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1441.
- 73 - X. D. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg e M. J. Antal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 2522.
- 74 - B. Beden, F. Hahn, J. M. Léger, C. Lamy, C. L. Pedriel, N. R. De Tacconi, R. O. Lezna e A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **301** (1991) 129.
- 75 - X. H. Xia, H.-D. Liess e T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, **437** (1997) 233.
- 76 - T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo e W. Vielstich, *Electrochim. Acta*, **43** (1989) 1073.
- 77 - C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau e J.-M. Léger, *J. Power Sources*, **105** (2002) 283.
- 78 - J. M. Peres, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz e C. Lamy, *Electroanal. Chem.*, **262** (1989) 251.
- 79 - T. Iwasita e E. Pastor, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 531.
- 80 - G. R. P. Malpass e A. J. Motheo, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 1351.
- 81 - R. L. Pelegrino, R. A. Di Iglia, C. G. Sanches, L. A. Avaca e R. Bertazzoli, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (2002) 60.
- 82 - G. R. P. Malpass e A. J. Motheo, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003) 65.

- 83 - G. R. P. Malpass e A. J. Motheo, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003) 645.